



## HISTOIRE DE LA CHIMIE

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C<sup>1e</sup>, Quai des Grands-Augustins, 55. 59672-19

### HISTOIRE

DE LA

# CHIMIE

PAR

#### MAURICE DELACRE,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE. PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE GAND.

Ouvrage couronné par l'Institut de France (prix Binoux).







GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS,

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, Quai des Grands-Augustins, 55.

Copyright by Gauthier-Villars et Cin, January 1920.

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays. STACK ANNEX QD 11 D4

#### A LA MÉMOIRE

DE

### O. FANYAU,

Ancien maire d'Hellemmes-Lille,
Président de la Société des combattants de 1870,
Né à Roubaix le 14 juillet 1847,
Mort à Lille, en prison,
pendant l'occupation allemande, le 25 octobre 1916.

Cet Ouvrage a été terminé à Gand, en octobre 1916, pendant l'occupation ennemie.

Il ne pouvait être question d'envoyer un manuscrit en pays libre avec l'autorisation des Allemands.

Après de très nombreuses tentatives restées vaines, j'ai pris la liberté de m'adresser à S. E. le Cardinal Mercier, primat de Belgique. Je ne puis oublier l'accueil qu'il me fit à Malines, en janvier 1918. C'est par ses soins aussi habiles que dévoués que mon manuscrit a pu trouver le chemin de la France.

Des amis pleins de bienveillance ont proposé mon travail à la Commission du prix Binoux.

L'Institut m'a décerné cet insigne honneur en séance publique du 2 décembre 1918.

Que S. E. le Cardinal Mercier, que mes amis de Paris, que les Membres de la Commission du prix Binoux et l'Institut de France veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

M. DELACRE.

Hellemmes-Lille, novembre 1919.

### PRÉFACE.

La publication d'une histoire de la Chimie se justifierait aisément par le seul fait qu'aucun Ouvrage français de ce genre n'a paru depuis celui de Hoefer. Par contre, le plan à adopter en cette matière donnerait certainement lieu à de longues controverses. Loin de moi la prétention de croire que celui que j'ai choisi satisfait à toutes les exigences. En réalité, je n'ai traité mon sujet qu'à un point de vue spécial cadrant avec le cours de Chimie supérieure que j'ai eu à professer pendant vingt ans à l'Université de Gand. On me permettra de l'exposer brièvement.

J'ai restreint mon domaine à ce que je serais tenté d'appeler l'histoire de la Chimie positive, en ce sens que je ne me suis occupé que des sujets regardés comme définitivement acquis. Notre table des poids atomiques et nos constitutions organiques sont assurément les deux principaux. Pour des raisons qui, je l'espère, se trouveront motivées par le plan même de cet Ouvrage, j'ai considéré ces deux grands problèmes comme le but de la tâche que je m'étais assignée.

Mais ces questions, comme la Chimie elle-même, avaient leurs origines dans les brumes de l'histoire primitive. A remonter le cours des siècles, notre esprit perd, il est vrai, au fur et à mesure, les éléments qui lui procurent la certitude; mais combien cette étude

n'élargit-elle pas les horizons de la pensée, et combien, après les grands sujets remués (mais hélas non résolus) par les historiens, ne trouvons-nous pas fort étroite notre spécialité de chimiste dans la philosophie naturelle.

J'ai toujours pensé, étant professeur, que la moralité que mes élèves devaient retirer d'un semblable rapprochement valait bien le travail qu'il m'imposait. Le lecteur m'excusera d'avoir jugé que cet essai d'histoire primitive n'était pas indigne de son intérêt. Il voudra bien n'y voir qu'un chapitre de vulgarisation.

L'histoire positive commence à poindre avec les chimistes qui illustrent la Renaissance expérimentale. Et encore. Ils héritent d'une foule d'expériences anonymes, que la science mettra plus d'un siècle à dégager et à classer; un siècle sur lequel les historiens de l'avenir exerceront encore leur sagacité et leur patience.

Au contraire, l'histoire de la Chimie depuis Black est, pour ainsi dire, faite d'avance. Une seule chose est étrange, c'est qu'on ne l'ait guère transcrite. Tous les documents sont là, précis, complets, irrécusables. L'historien le plus exigeant n'y trouvera rien à redire; son rôle est tout tracé.

J'ai mis toute mon attention à le suivre fidèlement : lire les principaux Mémoires du xixe siècle, les lire sans idée préconçue, autant que possible comme un contemporain aurait pu le faire, départager de la science anonyme les résultats personnels, en extraire les passages caractéristiques, les réunir bout à bout, chercher entre eux un lien, en tirer quelque moralité, diviser ce travail en périodes, étudier dans la biographie des grands chimistes ce qui est de nature à mettre en relief

PREFACE. XI

leur génie autant que leurs erreurs, établir entre eux quelques rapprochements et quelques contrastes. C'est tout.

Mais, au cours de ces études dont je rendrai témoin le lecteur, nos résultats viendront contredire trop souvent les jugements d'autres historiens. Je n'ai pas craint, pour ma part, cette contradiction; j'ai cru devoir la souligner le plus souvent. Il est presque superflu de dire que la science française, aussi bien que la science britannique, ont tout à gagner à ce système. C'est vraisemblablement pour cette raison qu'il a été négligé. D'ailleurs le lecteur, ayant les documents sous les yeux, pourra à son choix adhérer à ma manière de voir ou à celle de mes devanciers.

Telle a été ma méthode. J'ai toujours été sincère. Si ma pensée a été parfois vive, pourquoi l'aurais-je atténuée? Je n'ai ménagé personne, pas même les maîtres sur les points où ils ne me paraissaient pas mériter les ménagements. En science expérimentale. l'autorité n'existe pas. J'ai fait la guerre aux hypothèses. Je me suis efforcé d'avoir toujours le culte des faits.

J'ai trop vécu moi-même au milieu des théories, j'ai dû trop les enseigner, pour n'avoir pas conçu à leur égard une irrémédiable aversion. Je subissais cette aversion sans pouvoir la justifier. Aujourd'hui, mon livre terminé, j'éprouve une satisfaction complète puisque mon scepticisme se trouve enseigné par l'histoire. J'ai repris cette liberté du doute que je cherchais depuis plus de vingt-cinq ans, sur les conseils de Claude Bernard.

Je trouverai peut-être peu d'écho chez les hommes de ma génération, formés pour la plupart à la même XII PRÉFACE.

école que moi. Est-ce ma faute si mon livre, en suivant le libre développement de l'étude, est devenu dans ses derniers Chapitres un livre de combat?

Mais j'ai écrit pour la jeunesse; ma seule ambition serait d'y faire quelques adeptes. Et si quelque jour se produit une réaction contre le romantisme de la Chimie moderne, si nous assistons à la renaissance du réalisme de Claude Bernard, des Pasteur et des Sainte-Claire Deville, cette évolution sera pour moi, je n'ose pas dire une récompense, mais une bien grande joie.

M. DELACRE.

Gand, octobre 1916.

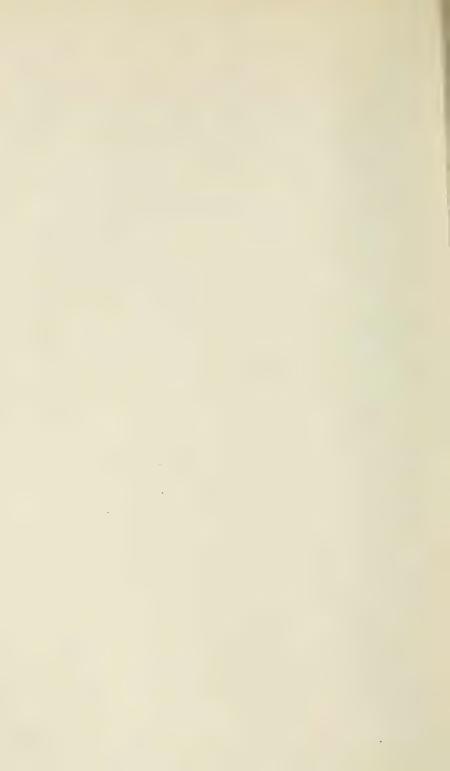
### TABLE DES MATIÈRES.

Pages	5.
Preface 1	X
TABLE DES MATIÈRES AU	II
Introduction	I
Chapitre I L'Antiquite, la Philosophie et l'Art sacre	g
1. Époque primitive	()
A 1 1	()
Les âges de bronze et de fer	9
	1
2. L'Égypte	8
3. La philosophie grecque 2	3
Principe de la conservation de la matière	4
Notion de l'atomisme	.)
Notion de l'élément	7
4. L'école d'Alexandrie 3	0
Science profane 3	31
Art sacré 3	6
CHAPITRE II Le Moyen-Age et l'Alchimie	1
1. École arabe	12
·	12
Chapitre III. — La Réforme expérimentale	4
1. Les précurseurs de Van Helmont	,
2. Van Helmont.	,
3. Boyle	
4. Autres chimistes de la Réforme expérimentale	
5. Les Académies	
<i>y</i>	9
CHAPITRE IV. — Le Phlogistique de Stahl	9
20 1 mag total que et	
Chapitre V La chimie de Lavoisier	5
1. Black	-
2. Cavendish	
3. Priestlev	
4. Scheele	
5. Les découvertes de Lavoisier	
6. Les détracteurs de Lavoisier	
Ď.	

	Pages.
Chapitre VI. — Les lois de poids	197
1. Les précurseurs de Dalton	198
2. L'œuvre de Dalton	215
3. L'œuvre de Berthollet	243
Chapitre VII. — Periode de Davy; les lois doctrinales	264
1. Les hommes	264
2. Découverte des métaux alcalins	271
3. Le chlore et l'iode	280
4. Les lois doctrinales	291
Lois des gaz	292
Loi de Dulong et Petit	296
Loi de Mitscherlich	300
5. Berzélius et les poids atomiques 6. La théorie dualistique	363 331
6. La theorie dualistique	0.01
CHAPITRE VIII. — Période de Dumas	341
1. Les hommes : Liebig, Wöhler	342
Le système chimique      Notions fondamentales de la Chimie organique	350 365
Notion de l'isomérie	373
Notion de radical	$\frac{3}{5}$
4. Les acides polybasiques. — Graham	395
	,
CHAPITRE IX La substitution, les novaux de Laurent et les types	
de Dumas	408
1. Le dualisme et les noyaux	408
2. Théorie des types de Dumas; la substitution	418
,	
Chapitre 1 Les projets de réforme de Gerhardt et de Laurent	434
1. Gerhardt	434
2. Laurent et Gerhardt	452
3. L'œuvre collective	462
Chapter VI Williamson, Kolbe et Frankland	170
1. Kolbe et Frankland	170
2. Williamson.	181
3. Leurs résultats	486
CHAPITRE XII La théorie des types de Gerhardt	188
Chaptire XIII La valence,	504
1. Frankland et Williamson	ັກດຕິ
2. Kékulé et Wurtz	548
3. Les Memoires de Kékulé et de Couper	595

TABLE DES MATIERES.	X V
CHAPITRE AIV Constitution définitive du système chimique	Pages.
1. Les équivalentistes	
Les progrès de la Table des équivalentistes depuis Dumas	
Comparaison de la Table des équivalentistes avec la nôtre	
2. La substitution et l'homologie, lois fondamentales des proportions	
chimiques	
La loi des séries homologues sixe avec certitude le poids atomique	
du carbone	
Les lois de substitution fixent avec certitude les poids atomiques	
des éléments qui entrent dans les composés carbonés	
3. Les professeurs de 1860 et le rôle historique des hypothèses générales.	
Loi de Dulong et Petit	
Loi d'Avogadro et Ampère	
4. Conclusions	
Chapitre XV La Chimie organique depuis 1860	563
1. La synthèse organique	566
2. Structure des composés carbonés	
Acide acétique	572
Acide lactique	574
Alcools primaires, secondaires et tertiaires	579
3. La valence, notion philosophique	586
4. Les isoméries optique et géométrique	. 591
5. Le noyau benzénique	
6. Les familles organiques	611

Postfage. 617
Table alphabétique. 605



### HISTOIRE DE LA CHIMIE.

### INTRODUCTION.

Comme la plupart des sciences expérimentales et des sciences d'observation, la Chimie n'a pris réellement son essor qu'au xvii siècle. Pénible d'abord, encore entravé par les anciennes conceptions des philosophes, le développement s'est peu à peu accentué; si bien que celui dont le xix siècle a été le témoin, est considéré à juste titre comme prodigieux. Et puisque nous apprécions la science avec nos connaissances actuelles, sans prévoir préjuger de ce que celles-ci deviendront dans les siècles futurs, nous nous plaisons à considérer comme définitives le théories qui ont permis à la science chimique de prendre un développement aussi extraordinaire.

Cependant, même si les principes qui nous dirigent devaient être considérés dans leurs grandes lignes comme éternels, on serait souverainement injuste en voyant dans le xviie siècle le début de notre histoire, et en attribuant aux temps modernes et à notre seule race tout le mérite de l'épanouissement scientifique auquel nous assistons.

Le plus souvent, les résultats des savants précurseurs du mouvement moderne ont été anonymes. Mais en sont-ils moins réels et précis? Et si, avant le xvm<sup>e</sup> siècle, ils ne purent se réunir en un corps de doctrine bien coordonné, ils n'en constituent pas moins un ensemble de faits, longuement et patiemment étudiés, sans lesquels l'évolution de Stahl d'abord, la révolution de Lavoisier ensuite, eussent été sans aucun doute impossibles.

L'histoire des chimistes antérieurs aux époques qui produisirent ces deux grands hommes est trop souvent confuse ou peu connue; ce n'est pourtant pas une raison pour la laisser de côté La science se constitue d'un ensemble de problèmes, dont quelques-uns seulement sont ou paraissent résolus, et il serait contraire à tout progrès d'exposer uniquement ceux qui ont pu trouver une solution satisfaisant nos tendances actuelles.

On nous permettra donc de prendre la Chimie à ses débuts, bien que ce programme nous oblige à des excursions trop fréquentes dans les domaines de l'historien et de l'archéologue (¹). D'ailleurs, à étudier l'histoire de la Chimie dans son ensemble, sans l'amputer, comme on le fait trop souvent, de la longue période qui précède Lavoisier, on s'habitue à mieux considérer un problème au point de vue objectif et à le juger dans l'état d'esprit de ceux qui nous ont précédés. On se prend de respect pour l'effort expérimental des anciens, on cesse de traiter d'absurdes les théories abandonnées.

Dans cet ordre d'idées, il est peut-être intéressant de rechercher quelle part revient à chacune des grandes familles humaines dans l'établissement des données fondamentales de la Chimie.

Les Chinois occupent une place à part, mais il n'est pas dans nos traditions d'en étudier l'histoire. La raison de notre indifférence à leur égard tient à ce qu'ils ne sont pas nos ancètres. L'homme ne s'intéresse qu'à ce qui le touche; et, malgré la très grande perfection que les métiers et les procédés ont atteint chez ces peuples dès le plus haute untiquité, il suffit qu'ils aient été sans influence directe sur la culture des races dont nous sommes issus, pour qu'ils puissent être, sinon négligés, au moins tenus à part dans l'histoire.

Les Chamites, au contraire, représentent pour nous la science de haute antiquité, et nous les considérons comme la souche dont est sortie la science expérimentale tout entière. D'ailleurs les historiens trouvent en ces races de grandes affinités avec les Chinois, notamment les tendances pratiques et une aptitude spé-

il Les notes bibliographiques que nous avons insérées dans les deux premiers Chapitres de cet Ouvrage se rapportent le plus souvent à des traités généraux. Il ne nous a pas été possible de puiser aux sources historiques, on le concoit. Le lecteur voudra bien saisir la portée de cette partie de notre travail; elle vise simplement à compléter un ensemble à l'aide de données de vulgarisation.

ciale pour les métiers manuels, liés si intimement à la science des peuples primitifs. La magie y joue un grand rôle, et l'ou sait combien ses pratiques recèlent de véritables découvertes de Chimie. Recettes de métiers et de magie sont sauvées de l'oubli par l'esprit si profondément traditionaliste de la race, autre caractère commun avec les Chinois. Les Chamites ont peuplé la Phénicie primitive, la Palestine, la Mésopotamic. On y attache les Ethiopiens, les Lybiens et les Egyptiens. Nous chercherons à accuser l'importance fondamentale de ce dernier peuple dans les données expérimentales de la Chimie primitive.

A côté des Chamites, la race Sémite (Araméens, Hébreux, Arabes) a des tendances qui la différencient nettement. Cerpeuples nomades, musiciens et poètes, ne manifestent guère d'aptitudes pour les sciences expérimentales. Il n'en est pamoins vrai que le mouvement de l'Islamisme a une importance considérable dans l'histoire de la Chimie; et si les Musulmans n'ont pas eu l'initiative du mouvement scientifique, au moin-l'ont-ils encouragé avec un zèle inconnu jusque-là. Cette période qui a amené la diffusion de la science jusqu'en Occident est, à ce titre seul, l'une des plus importantes de la Chimie ancienne.

Enfin les Ariens ont joué dans les sciences un rôle devant lequel s'efface celui de toutes les autres races humaines. Cependant il serait difficile d'attribuer à leurs qualités natives soules les progrès qu'il leur a été donné d'accomplir. En ne tenant par compte des influences extérieures, on risquerait de négliger l'un des facteurs les plus importants du problème.

Il est digne de remarque, en effet, que les peuples de race arienne se sont montrés dans l'antiquité bien inférieurs aux peuples orientaux dans la culture des sciences, et que cette même race qui a donné à la philosophie grecque un développement qui est encore aujourd'hui l'objet d'études profondes, doit arriver au xvn° siècle de notre ère pour inaugurer le règne des sciences expérimentales, et voir la Chimie se constituer péniblement en un corps de doctrine.

C'est là un fait d'histoire générale. Dans un Ouvrage célèbre. Guizot a cherché à déterminer les différences entre les sociétés antiques et les sociétés modernes, par l'unité qui aurait régné dans les premières, et la diversité qui aurait été le caractère saillant des secondes. Nous ne pouvons omettre de rappeler cette thèse séduisante.

L'absolutisme est le propre de tous les régimes antiques, un seul principe y domine. Dans les œuvres de l'esprit, comme dans le gouvernement, l'unité est le caractère prédominant, aussi bien dans les arts plastiques et l'architecteure, que dans l'art dramatique, la littérature et la philosophie.

En Grèce, la simplicité du principe social a amené un développement prodigieusement rapide; il a doté le monde d'une civilisation qui est encore pour nous, à bien des égards, un idéal; il a produit l'épanouissement d'un art devant lequel s'inclinent tous les peuples. Mais la décadence a été aussi rapide que le progrès; une fois ébranlé, le principe qui soutenait ce merveilleux ensemble s'est effondré tout d'un coup, sans qu'aucune force concurrente ait pu conjurer le désastre ou le réparer.

En Égypte et dans l'Inde, l'unité a amené un état stationnaire; la simplicité a produit la monotonie, et ce caractère est bien celui qui frappe les historiens qui se sont occupés des sciences de l'ancienne Égypte.

L'allure des civilisations modernes est toute différente. Tous les principes, toutes les idées, toutes les tendances, toutes les classes sociales luttent pour le pouvoir et n'arrivent qu'à se le partager. Même caractère dans les œuvres de l'esprit. Bien inférieur à l'Art antique en perfection de la forme, en beauté classique, l'Art moderne puise dans la force de ses sentiments, dans la variété infinie de ses impressions, dans la fécondité inépuisable des formes qu'il utilise, une ampleur, une variété et une richesse que les anciens n'ont jamais connues.

Il n'en est pas autrement de la science expérimentale, et, sur ce terrain, il devient impossible à l'antiquité classique de se mesurer avec la science moderne. C'est que le principe unique de l'antiquité, cette donnée unitaire qu'invoque Guizot, est pour ainsi dire l'antinomie de tout développement expérimental. Celui-ci a sa source même dans la diversité infinie des notions que le génie de l'homme a recueillies dans l'étude de la nature.

Thalès de Milet peut avoir dit que « rien ne vient de rien »; mais c'est un principe a priori qu'il a posé (et dans quelles erreurs n'a-t-il pas fait verser la philosophie grecque!). Mais c'est Lavoisier qui, deux mille ans plus tard, la balance à la main, synthétisant d'une manière géniale les observations de tous ses devanciers, vient établir sous sa forme expérimentale et sur des bases inébranlables, cette colonne de la philosophie naturelle.

C'est ainsi que les sciences chimiques n'ont réellement pris leur essor que sous l'influence de l'esprit de la Renaissance. Les mêmes causes qui ont développé le libre examen dans le domaine des croyances religieuses, ont fait rejeter les principes philosophiques qui guidaient les savants depuis l'antiquité, et leur ont fait chercher dans l'expérience les fondements d'un corps de doctrine scientifique. Les philosophes, avec Bacon et Descartes, fixaient le point de départ de la philosophie, mais Van Helmont les avaient précédés dans cette voie, remettant en question les éléments d'Aristote, et demandant à l'expérience pure ce que, depuis deux mille ans, on attendait de la seule spéculation.

On le voit, ce grand progrès réalisé par l'Europe, nous ne le devons pas exclusivement au génie de la race. Il est lié à l'organisation même de la société moderne. Toutes les forces qui ont imprimé sa direction au mouvement social, ont aussi créé la science expérimentale, en enseignant aux hommes à placer les faits au-dessus des idées.

Scruter les faits et en tirer des conséquences était considéré, avant Boyle, comme indigne d'un esprit philosophique, d'un homme supérieur. Il convenait de raisonner sur des principes. C'était bien une manifestation de l'unité des anciens : on faisait de la science analytique.

Depuis c'est le contraire. Les chimistes ont fait table rase de tout ce qui ressemble à une idée préconçue; ou plutôt ils ont établi (dans les bonnes écoles tout au moins), une distinction nette entre l'hypothèse qui les guide, et le fait que leur apporte la certitude. On fait, autant que l'on peut, de la science synthétique.

Le fait est évidemment d'autant plus instructif, d'autant plus philosophique, qu'il est plus général. La science moderne part donc d'une grande somme d'observations isolées qu'elle synthétise en une vérité concrète. C'est bien la diversité moderne opposée par l'histoire à l'unité antique.

Mais, bien que synthétiques, toutes les grandes vérités de la Chimie sont des vérités expérimentales; elles sont d'autant plus claires, d'autant plus hautes et d'autant plus pures, qu'elles ressortent avec plus de rigueur de la seule expérimentation.

Tel est le fruit de la réforme expérimentale.

L'incubation avait été longue; ultérieurement son influence ne devait pas rester toujours décisive.

Plus d'un siècle s'écoule entre le gaz sylvestre de Van Helmont et l'air fixé de Black et Priestley, entre la notion d'élément de Boyle et son établissement par les expériences de Lavoisier. Ce siècle de gestation crée une série de chimistes qui, sans avoir place toujours parmi les grandes figures de l'histoire, préparent admirablement la voie. Tellement que, si l'œuvre du fondateur de la Chimie moderne conserve toute sa personnalité, les éléments qui lui servent de base sont plutôt l'œuvre de son siècle que le fruit de son génie.

il nous semble que l'influence de l'immortel savant français ne peut que gagner à être vue sous cet aspect, qui nous paraît d'ailleurs celui de la réalité historique; admirable synthèse de la science de son temps, mais aussi (nous scrions tenté de lire surtout) monument impérissable de logique expérimentale, de précision et d'élégance.

Mais quel est donc l'élément essentiel de cette personnalité? La lecture de ses Mémoires célèbres est restée aussi attachante qu'instructive, et tandis que bien des œuvres marquantes du xix siècle ont vieilli prématurément, les siennes semblent avoir queervé, avec quelques privilégiées, l'apanage d'une éternelle punesse.

Pourquoi Lavoisier a-t-il moins vieilli que son élève génial Berthollet? Et, comme exemple moderne, pourquoi l'œuvre de II. Sainte-Claire Deville résiste-t-elle d'une manière souy raine à l'épreuve du temps, tandis que plusieurs des écrits de son rival en gloire, Wurtz, ont perdu de leur intérêt? Pourquoi, si non, parce que les uns sont restés, chacun dans leur genre, d'irréductibles réalistes, tandis que les autres, par des chemins divers, ont voulu tirer de la science de leur temps des conséquences hâtives ou illégitimes?

Si la science n'était qu'une évolution anonyme, comme le voudraient certains déterministes outranciers, on la verrait s'avancer d'une manière toujours progressive dans la voie de la certitude: elle irait un peu plus vite à certains moments, à la faveur d'une vérité nouvellement découverte, mais jamais ne reculerait. L'influence d'une école serait une considération artificielle. l'esprit d'un peuple une illusion, le génie un mot.

Mais, à côté de cette évolution anonyme, dont on ne peut méconnaître l'action, n'est-il pas des hommes qui ont exercé sur la marche des sciences une influence personnelle, et cela, même en dehors des faits qu'il leur a été donné de mettre en lumière, par la nature des problèmes qui ont captivé leur attention, par la manière dont ils les ont traités, par la prescience du développement ultérieur de leurs conceptions, en un mot par le sentiment de leur œuvre? N'est-ce pas là la véritable manifestation du génie scientifique? A côté de lui, l'histoire ne doit-elle pas tenir compte, comme considération fondamentale, de la tendance des écoles? Qui prétendrait contester un instant le rôle souverain et exclusif joué par la France et l'Angleterre dans l'établissement de nos vérités fondamentales, et notamment pendant cette période héroïque qui s'appelle la révolution chimique de Lavoisier?

Cependant la divination de Black, la rigueur de Cavendish, l'élégance de Lavoisier, la puissance de Dalton ne furent pas toujours seules au pouvoir. « Les expériences sont longues et la vie est courte », dit un vieux proverbe. Les chimistes n'eurent pas toujours la sagesse de laisser parler les faits; les systèmes, les doctrines et les hypothèses jouèrent au xixe siècle un rôle important. A côté des vérités expérimentales, les seules sur lesquelles s'appuie la science solide, nous verrons surgir ce que nous appellerons des vérités de système. Leur importance s'est considérablement accrue depuis 50 ans; mais le péril est que

ces vérités se greffent l'une sur l'autre. Nous avançons, mais sans conserver toujours avec la réalité des choses cette union solide que les fondateurs de la Chimie moderne nous avaient enseignée.

Il est vrai que nous devrions nous borner dans ce livre à constater les faits du développement scientifique. Mais l'étude de sa nature serait sans fruit, l'histoire sans enseignement, si ceux qui veulent s'instruire ou qui prétendent enseigner ne s'imposaient pas, comme première règle, de faire une distinction entre les vérités relatives; partant éphémères, et les vérités éternelles s'ils ne s'efforçaient pas de mettre en relief, sur la science des systèmes, la science de la nature.

On dit parfois qu'un système est bon lorsqu'il prouve sa fécondité. Nous ne le croyons pas. Une théorie n'est féconde que par les vérités qu'elle groupe; elle est funeste et retardataire, et par les erreurs qu'elle recèle comme toutes les œuvres humaines, et par la fallacieuse assurance qu'elle donne au savant. L'histoire du phlogistique ne nous enseigne pas d'autre mo rale. Et pourquoi nos systèmes modernes ne devraient-ils pas nous faire craindre les mêmes embûches? Pourquoi ne pas proclamer au contraire que la fécondité d'une doctrine est sans doute une très bonne chose, mais que sa condition fondamentale est la simple vérité?

Tel est le secret des préférences qu'a fait germer en nous l'étude des travaux des maîtres de la Chimie; il ne nous appartenait pas de les taire. C'est Lavoisier sur Cavendish et Priestley, Dalton sur tous ses prédécesseurs et ses émules, Davy sur Gay-Lussac, Dumas sur Berzélius, Laurent sur Gerhardt, Graham sur Liebig, Pasteur sur Le Bel et Van't Hoff, Sainte-Claire Deville sur Wurtz.

Si le lecteur ne partage pas certaines de ces appréciations, il nous saura gré sans doute de l'avoir prévenu de la direction que nos idées ont prise par l'étude, la réflexion et le temps.

#### CHAPITRE I.

L'ANTIQUITÉ, LA PHILOSOPHIE ET L'ART SACRÉ.

Nous étudierons dans ce premier Chapitre la grande période qui s'étend des origines jusqu'à l'École Arabe. Partant des connaissances positives que l'on a pu réunir au sujet des sciences de l'ancienne Egypte, nous demanderons aux archéologues ce qu'ils peuvent nous apprendre de la Chimie des peuples chez lesquels les premiers habitants de la vallée du Nil ont puisé les éléments de leur culture (§ 1).

Nous n'aurons guère à nous étendre sur la chimie de l'ancienne Egypte (§ 2). Ce que nous en savons nous permettra de conclure qu'elle ne constituait pas un corps de doctrine, mais était seulement un ensemble de recettes. Nous rechercherons donc ce qui, dans l'histoire, a pu féconder cette collection prodigieuse de faits réunis et conservés par les Egyptiens, pour la conduire à constituer une science véritable.

Pour cela nous examinerons sommairement, parmi les idées de la philosophie grecque, celles qui sont de nature à offrir un intérêt au regard des théories chimiques (§ 3).

Enfin nous assisterons à la fusion de la science égyptienne avec la philosophie grecque (§ 4). Ce grand fait de l'histoire des sciences marque un premier effort en vue de constituer une doctrine chimique. On expérimente et l'on tire des conclusions des faits. Le plus souvent les conclusions sont faussées par l'esprit de système; mais la tendance est neuve et féconde. L'alchimie est née.

### I. — Époque primitive.

Les métaux et les tissus, ces deux inventions qui marquèrent les plus grandes étapes de l'industrie humaine se présentent à nous comme les résultats d'occupations et de tendances bien opposées. Nous sommes enclins à considérer les peuples de pasteurs et d'agriculteurs comme ayant les premiers cherché à donner à la laine et à la fibre végétale la forme qui convenait au tissage. Au contraire, pour l'homme ayant le premier retiré de son creuset primitif un lingot de métal, nous nous l'imaginons habitant un pays minier et stérile, plutôt chasseur et guerrier, plus barbare peut-être, mais moins sédentaire que son frère le pasteur.

Et cependant, c'est au second surtout que la sagesse de l'histoire semble avoir attribué les bienfaits de la civilisation, puisque les étapes en lesquelles nous subdivisons l'histoire primitive, sont de préférence marquées par l'apparition d'un métal. On a fait beaucoup d'honneur à la Chimie.

Cependant il faut reconnaître que l'usage des métaux ne constitue pas pour un peuple primitif le palladium de la civilisation. La sagesse légendaire des peuples de pasteurs contredirait bien vite un aphorisme trop catégorique en ce sens. D'ailleurs, comme toutes les découvertes, quelque grandes soient-elles, l'usage des métaux ne s'est pas imposé tout d'un coup à l'humanité: il s'est peu à peu infiltré d'une région à l'autre, l'après les besoins et les habitudes des peuples, ne supplantant que graduellement la pierre.

D'autre part, la découverte du premier métal a-t-elle vu le jour indépendamment en plusieurs points du globe, ou bien est-elle l'apanage exclusif d'une race dont le génie aurait doté l'humanité de ce progrès économique fondamental? Nous ren-contrerons, au cours de notre exposé sommaire, quelques indications sur ce problème difficile, nous contentant de suivre les archéologues dans leurs déductions sur l'âge des métaux.

L'age des métaux. Au temps des poèmes homériques (environ 1000 ans av. J.-C.), le bronze, tout au moins chez les Grecs et chez les peuples qui sont en relations suivies avec eux, est utilisé à tous les usages pour lesquels le fer est presque exclusivement désigné aujourd'hui. Cependant ce dernier métal est loin d'être inconnu. El se fit entendre un sifflement semblable

à celui que produit une hache rougie au feu et trempée dans l'eau froide, car c'est là ce qui donne au fer sa force et sa dureté (¹) ». Moïse dit aux Israëlites : « Le Seigneur vous a fait sortir de l'Égypte comme d'un fourneau où l'on fond le fer (²) .

L'emploi du bronze n'est donc pas exclusif. On a trouvé le fer à côté du bronze dans les tombes les plus anciennes de l'Égypte et de l'Inde. De l'existence des monuments gravés dans le granit, et appartenant à l'ancien empire d'Egypte on a conclu à un emploi très étendu du fer, dont la dureté seule pouvait pratiquement permettre de réaliser ce genre de travaux. Des morceaux de fer ont été trouvés à différentes reprises dans la maçonnerie des pyramides (3).

Mais nous n'en sommes pas moins à ce que l'on est convenu d'appeler l'âge de bronze. Jusqu'où remonte-t-il?

La date précise la plus éloignée qui nous paraît avoir étéritée se rapporte à une découverte de M. Petrie. Les objets trouvés remontaient à 3700 ans av. J.-C.; ils ont été analysés par M. Gladstone et contenaient 10 pour 100 d'étain (1).

Cependant, malgré ce que peuvent dire leurs traditions religieuses, les Égyptiens ne furent pas les inventeurs des métaux. Dès leur arrivée sur les rives du Nil, les peuplades chamites venues d'Asie auraient connu leur usage (3). D'après les évaluations les plus modérées (6), la formation du sol de l'Egypte aurait demandé au moins trois à quatre mille ans. Après cette période sculement prennent date les dynasties, et, si ces évaluations sont fondées, les métaux, et peut-être le même bronze, remonteraient à huit ou neuf mille ans avant notre ère.

Pour reculer plus loin, nous devons chercher en Chaldée. A une antiquité si reculée qu'on n'a pas pu l'évaluer approximativement, les Touraniens et les Coushites donnent naissance à la civilisation chaldéenne, dont les villes antiques ont laissé des

<sup>(</sup>c) Odyssée, IX, 393.

<sup>(2)</sup> Deut., IV, 20.

<sup>(3)</sup> Maspero, Histoire des peuples orientaux, t. l. p. 59, Paris, Hachette.

<sup>4)</sup> Ibid.

<sup>\*\*</sup> Lenormant, Les civilisations primitives, Paris 1871.

<sup>(6)</sup> Ibid., p. 18.

ruines auxquelles les légendes accordent un âge tout à fait fabuleux. Ces peuples possèdent non seulement les métaux, mais l'écriture et les principales industries nécessaires à l'humanité (1).

Cependant la métallurgie n'est pas née sur les bords de l'Euphrate, non plus que sur les bords du Nil. Pour trouver des métaux, il faut des minerais.

Ce sont les Touraniens qui, vivant au milieu des gisements de l'Altaï, où les minerais et les métaux à peu près purs se rencontrent presque à fleur du sol, avaient de bonne heure pratiqué les arts du fondeur et de l'orfèvre. Ils sont par excellence les ouvriers des métaux, et adorent les dieux de la mine et de la forge.

La science des langues nous apprend que les hiéroglyphes primitifs et rudimentaires d'où est sortie l'écriture cunéiforme contiennent trois signes pour désigner les métaux (²). Le mot qui désigne le cuivre (ouroud) est identique à celui qui désigne le fer chez les Finlandais (reuta) et les Lapons (roude). Or précisément ces peuples sortent de branches touraniennes refoulées de l'Asie primitive vers le Nord par les Ariens et les Sémites. D'après Lenormant, les lueurs que nous donne l'étude de cette histoire primitive ramèneraient la diffusion des branches touraniennes au plateau de Pamir, nombril du monde, berceau aussi de la découverte des métaux.

Les touraniens descendraient de Caïn, dont le nom mème, d'après certains linguistes, aurait pour racine le mot forger. Caïn, réprouvé par Jéhovah se retira « à l'orient de l'éden » et fonda la ville d'Henoch. Celle-ci aurait été l'origine de Khotan, centre d'un commerce métallique qui doit être regardé comme l'un des plus antiques du monde.

Les âges de bronze et de fer. — Les périodes chaldéenne et touranienne, en lesquelles les historiens divisent le vaste espace de temps qui sépare l'âge de la formation de l'Egypte de l'âge

<sup>(1)</sup> Lenormant, Les civilisations primitives, Paris 1874.

<sup>(2)</sup> Ibid.

de la découverte des métaux, nous reportent donc à une telle antiquité qu'il serait vain d'en rechercher une évaluation dans les auteurs. Quelques considérations chimiques sont de nature à nous encourager à suivre ceux des historiens qui attribuent à la découverte des métaux l'antiquité la plus reculée. Il n'est pas jusqu'à la division en âge de pierre, âge de bronze, âge de fer, qui ne milite en faveur d'une large appréciation.

A en croire ce classement quelque peu sommaire, l'histoire des métaux commencerait par le bronze. On concevrait mieux qu'elle débutât par l'or, le plus métallique des métaux, celui que l'on trouve à l'état natif, et dont les combinaisons reprennent, avec une surprenante facilité, l'éclat métallique. Sa découverte, son exploitation et son utilisation suffiraient pour mettre en vedette, dans l'histoire primitive, l'un de ces fondateurs de la civilisation, personnifications ethniques que les légendes se plaisent à nous représenter comme ayant élaboré en une seule existence humaine, toutes les découvertes fondamentales.

On pouvait admettre aussi, comme on l'a parfois prétendu, que l'histoire métallique commençàt par le fer météorique. La simple découverte des propriétés du plus important des métaux n'eût-elle pas suffi à la gloire du dieu des forgerons?

Cependant on voudrait que l'histoire métallique ait pour origine le bronze tout fait. Il est trop évident pourtant que le bronze n'a jamais été obtenu d'une façon régulière par le traitement d'un mélange de minerais stannifères et cuprifères. La métallurgie du cuivre d'abord, celle de l'étain ensuite, sont toute deux nécessaires, et la somme incalculable d'efforts qu'impliquent ces deux grandes découvertes précède cette autre étape de l'industrie métallurgique qu'est la découverte du bronze.

Encore si le fer devait suivre le cuivre dont la métallurgie est beaucoup plus simple; mais c'est au bronze qu'il prétend succéder. Or, comme l'a fait judicieusement remarquer M. Roberts Austen (¹), l'étain, élément nécessaire au bronze, a une métallurgie qui n'est guère plus simple que celle du fer. De plus, il a

<sup>(1)</sup> Proc. of the Soc. of bibl. archeol., vol. XIV, 1891-1892, p. 228.

sur ce dernier ce désavantage qu'on ne le trouve jamais à l'état natif, et que ses minerais, avec leur aspect terreux, n'attirent pas l'attention.

On voit que la succession du fer au bronze, exacte sans doute pour les peuples qui nous ont laissé les renseignements les plus complets sur leur développement économique, manque complètement de logique chimique. Elle devient une donnée vague, supportant toutes les incertitudes de l'histoire primitive, résultat de coïncidences commerciales, généralisation illogique d'un fait historique particulier.

On a cherché, il est vrai, à rétablir un peu les droits de la raisen scientifique en admettant, tout au moins pour l'Europe, que le cuivre aurait précédé le bronze, de telle manière qu'il existerait un âge du cuivre.

D'après M. M. Siret (1) ce soi-disant âge du cuivre correspondrait au néolithique en Espagne où l'industrie de ce métal aurait été introduite toute faite.

D'ailleurs, l'emploi du bronze n'a évidemment pas empêché celui du cuivre pur, et, de la découverte que les archéologues font de ce dernier, il est parfois difficile de conclure à la méconnaissance du bronze. D'autre part, le bronze seul aurait pu détrôner la pierre; le cuivre en était visiblement incapable.

Le commerce de l'étain. Les raisons commerciales, ces relations de peuple à peuple que, dans l'histoire primitive, « l'on sent et dont on devine l'importance plus qu'on en constate les résultats positifs » (²), ont joué dans la diffusion des métaux un rôle prépondérant. Doit-on s'en étonner pour des objets de première utilité, aiors que les tombes de la VI° dynastie égyptienne œuviron jooo ans avant notre ère) contiennent un article de luxe comme l'ambre (³). Par combien de mains n'avait-it pas dè passer pour arriver de la Baltique aux bords du Nil!

 $<sup>^{11}</sup>L$  Es pagn - préhistorique (Revue des questions scientifiques, octobre 1893, p. 550).

<sup>[6]</sup> Wy 19160. Histoire des peuples orientaux, 1, 1, p. 334.

<sup>1</sup> I Ihid.

Sous cet aspect, nul produit n'est plus intéressant que l'étain. L'histoire de son commerce est l'une des questions les plus importantes ayant trait à la chimie primitive.

D'après Lenormant (1) ce sont uniquement des raisons de cet ordre qui auraient provoqué la diffusion du bronze de préférence à celle du fer. La constance de composition (10 pour 100 d'étain), qu'accuse le bronze antique dans la très grande majorité des cas, le fait envisager comme le résultat d'une découverte unique qui aurait rayonné par le commerce sur le monde civilisé de cette époque.

La localisation restreinte des mines d'étain à la surface du globe précise ce problème, et permet de l'envisager, dans cette difficile question de l'origine des métaux, comme devant conduire les savants à des résultats positifs.

Les relations ethniques des anciens nous permettent de mettre hors de cause un certain nombre de gisements. Ainsi en est-il de la Chine et de l'Indo-Chine qui ne pouvaient alimenter le monde antique, pas plus que l'étain de Banca qui n'était même pas connu dans l'Inde au premier siècle de notre ère. D'autres gisements, ceux d'Espagne, des îles Sorlingues (Cassitérides du Cornouailles, de la Saxe, doivent être exclus : ils n'étaient pas connus des peuples orientaux lors de leur développement primitif, et l'on constate très nettement, dans l'histoire du commerce phénicien, le moment où l'Orient commença à y puiser. Il faudrait donc, d'après F. Lenormant, considérer les mines du Caucase (Géorgie actuelle) et celles du Parapamisus (Indou-Kouck actuel) comme ayant seules alimenté l'industrie de haute antiquité (²).

M. Bapst (3) dénie l'existence, dans la Géorgie actuelle, des traces d'une exploitation primitive invoquée par Lenormant dont l'opinion sur ce point semble abandonnée par les archéologues; il met en doute l'existence de mines dans le Khoracan.

<sup>(1)</sup> Les civilisations primitives.

<sup>(2)</sup> *Ibid*.

<sup>(3)</sup> L'étain dans l'antiquité (Revue des questions scientifiques, avril 1888).

mais considère l'Hindou-Kouck comme ayant fourni l'étain aux peuples primitifs.

Le marché de l'Egypte devint bientôt l'un des plus importants pour l'étain. Les Chamites qui s'étaient établis dans la région du Nil à une époque que les historiens évaluent à 8 ou 9 mille ans avant notre ère, étaient certainement maîtres des procédés de la métallurgie (1).

Plus tard, au commencement de la IVe dynastie, les Égyptiens firent la conquête du Sinaï, dont ils continuèrent et organisèrent l'exploitation comme mines de cuivre. Ils deviurent d'autant meilleurs clients des marchands d'étain.

Le précieux métal leur parvenait par caravanes. Mais, lorsque se forma le premier empire de Babylone (environ 2600 ans av. J.-C.), l'étain dut suivre une autre route, et c'est précisément de cette époque (²) que date le grand développement du commerce des Phéniciens. Lenormant regarde cet article comme l'un des principaux, peut-être le premier de ce commerce immense de Sidon et de Tyr.

MM. II. et L. Siret (3) ont constaté que, dans le sud de l'Espagne, les traces des premières exploitations du cuivre sont dues à une initiation étrangère, que les premiers bronzes sont importés. De là à croire que les marchands d'étain cherchaient ainsi à se créer de nouveaux débouchés, il n'y a qu'un pas.

Les mêmes auteurs signalent une curieuse étape du commerce de l'étain. Celui-ci trouva un précieux produit d'échange dans l'argent, métal fort rare avant son exportation d'Espagne. Son industrie aurait été florissante dans ce pays environ 2000 ans avant notre ère.

D'ailleurs, le monopole de l'étain resta toujours aux mains des Phéniciens qui fournirent seuls plus tard à la Grèce et à l'Italie (†). Ce fut même lui qui renouvela encore une fois leurs relations commerciales, lorsque, voulant s'affranchir de l'in-

<sup>(1)</sup> F. LENORMANT, loc. cit.

<sup>(2)</sup> Ibid.

<sup>(3)</sup> Les premiers àges du métal dans le sud de l'Espagne (Revue des questions scientifiques, Bruxelles, janvier et avril 1888).

<sup>(4)</sup> F. Leinormant, Les civilisations primitives, p. 151.

termédiaire coûteux des Germains, ils passèrent les colonnes d'Hercule, pour aller chercher en Cornouailles l'étain qu'ils livraient au Hellènes et aux Italiotes (1).

L'origine unique de l'étain a sa trace dans le terme καστιπερος qui, d'après l'opinion ancienne de Lenormant, aurait la même racine dans toutes les langues sémitiques et ariennes. Mais l'étain d'une autre origine avait fait son apparition sur le marché antique. Les cassitérides et le Cornouailles envoyaient leur produit en Orient par la Bretagne; il descendait le Rhône et on l'embarquait à Marseille. Cette origine nouvelle est marquée dans l'histoire par l'apparition d'un mot nouveau, où notre terme stannum a puisé sa racine. M. Petrie a établi l'origine celtique et bretonne de ce vocable (²).

Cependant un courant s'est établi parmi les archéologues en vue de revendiquer les titres que pourrait avoir l'Europe dans les découvertes réalisées par les civilisations primitives, et en vue de réagir contre ce que M. S. Rainach (3) appelle le « Mirage oriental ». Ce savant considère comme établi que le terme «277/752965 vient de Cassitérides; c'est le contre-pied de la thèse ancienne. Il estime que l'exploitation de l'étain n'a jamais existé en Géorgie, d'où le métal eût pu arriver facilement en Europe par le Danube, que l'exploitation dans l'Inde n'est pas prouvée; enfin il suppose, sous certaines réserves, que l'étain aurait pu arriver en Egypte du Nord de l'Europe avec l'ambre.

Faut-il croire que l'étain aurait pu être découvert en premier lieu aux Cassitérides, ou bien que, après avoir vu le jour en Orient, il serait apparu une seconde fois dans le Nord, sans que l'on doive invoquer, pour cette renaissance, la moindre influence? M. S. Rainach hésite à se rallier définitivement à la première de ces deux hypothèses.

Quelles difficultés les savants ne rencontreront-ils pas dans cette étude, s'ils ne peuvent se mettre d'accord sur des faits aussi importants où il semble que la Géologie et l'Archéologie doivent

<sup>(1)</sup> F. Lenormant, La civilisation primitive, p. 151.

<sup>(2)</sup> Ihid

<sup>(3)</sup> L'Anthropologie, t. IV, 1893, p. 539.

se prêter mutuellement un effectif appui! Cette question de l'étain, la plus précise de la Chimie primitive, risque bien d'attendre encore de longues années une solution qui satisfasse et l'historien et le chimiste.

### II - L'Égypte.

La grande civilisation égyptienne s'est adaptée, au début, à la nature du sol sur lequel elle devait s'épanouir. Quelles qu'aient pu être l'origine et les tendances antérieures des peuplades qui vinrent se fixer sur les rives du Nil, force leur fut bien de diriger toute la somme de leurs efforts en vue de donner à cette nature rebelle la fécondité qui a fait l'admiration de tous les peuples. Il n'est donc pas surprenant de voir le lotus et le papyrus jouer un rôle prépondérant dans leur histoire et dans leur religion. Si le premier est resté uniquement voué au culte, symbolisant le fleuve, source de fécondité, le second au contraire est devenu pour ainsi dire le signe distinctif de l'Égyptien, sa découverte la plus originale et l'un des témoins les plus vivants de sa civilisation.

Le papyrus (Cyperus lotus) possède une tige formée de zones folliculaires concentriques qui se détachent lorsqu'on bat doucement la tige; on en fait des bandes que l'on colle bord à bord dans le sens de la longueur; on applique ensuite l'une sur l'autre et transversalement deux feuilles ainsi faites, et on lisse avec des polissoirs d'ivoire.

Ce papyrus était un impérieux besoin pour les anciens Égyptiens. Dès les sources de son histoire, nous voyons ce peuple organisé administrativement avec une perfection qui nous étonne. On a vanté ses bibliothèques; les murailles de ses tombes nous apportent un témoignage vivant de sa manière d'être et de sa culture.

Le tissage acquiert un grand développement chez ce peuple d'agriculteurs. Leur sol leur fournit l'indigo et le carthame; ils deviennent des teinturiers habiles. « On peut voir dans bien des nuisées d'Europe des produits de l'industrie textile é syptienne. Etoffes épaisses, tissus légers plus fins que la gaze, couleurs

fragiles (saumon, citron, acajou clair) datant de cinquante siècles et n'ayant pas changé; liserés, franges, broderies, mélanges de laine et de lin, bandes alternativement opaques et transparentes, comme nos pékins d'aujourd'hui, tous les raffinements, tous les perfectionnements de l'art moderne s'y trouvent représentés » (1).

Ces constatations ne sont surprenantes que si nous hésitons à reculer dans le passé l'origine de l'humanité, elles seraient invraisemblables si nous nous imaginons les Égyptiens ayant tiré de leur propre fonds, et en quelques siècles, toutes les découvertes qu'implique un métier aussi perfectionné. Cependant, pour apprécier l'antiquité des méthodes industrielles déjà suivies par l'Égypte, il est peut-être plus logique de considérer les perfectionnements en somme légers et non fondamentaux qui y ont été apportés depuis par les civilisations successives jusqu'au seuil du xixe siècle, et, par le temps qu'il a fallu pour amener ces légers progrès, d'apprécier l'ancienneté des procédés primitifs dont héritèrent les Égyptiens avant d'arriver à ce développement qui fait notre admiration.

Quoi qu'il en soit, dès qu'il s'agit de Chimie ou de Métallurgie, la nature même du sol de l'Égypte nous force à invoquer des lumières qui lui seraient venues d'autres nations. Il est probable, d'après ce que nous avons vu plus haut, que c'est de l'Inde qu'elles étaient arrivées au bord du Nil. Hoefer a établi l'origine chaldéenne des mots alcool, alcali, borax, élixir, laque (²).

Preuve de sa culture plus ancienne et plus spécialement orientée vers les arts chimiques, la Chaldée avait aussi fait connaître à l'Égypte la cuisson de l'argile et ces émaux aux teintes chatoyantes que l'art dit « nouveau » n'a fait qu'imiter de nos jours.

Cependant l'Égyptien utilise peu la brique; on ne la signale guère, pour les époques anciennes, que dans la chambre funéraire de la pyramide à degrés de Saqquarah période Mem-

<sup>(1)</sup> Lorder, L'Egypte au temps des Pharaons, p. 108, Paris 1889.

<sup>(3)</sup> Hoefer, Histoire de la Chimie, t. I, p. 334. Paris, Didot, 2° édition, 1866-1869; 2 vol.

phite (1), 5000 à 3000 ans avant notre ère]. La pierre que lui fournit son sol suffit à ses besoins. Il connaît la calcification du calcaire; cette grande découverte ne paraît cependant pas devoir lui être attribuée : elle est bien plus dans les besoins et dans les aptitudes des peuples qui ont utilisé la brique.

En ce qui concerne les métaux, nous avons vu que le fer est peu employé dans l'ancien empire. Ce paraît être un objet de curiosité: on en fait plutôt des bracelets et des bagues que des outils. De même, dans les temps modernes, on a signalé que les Espagnols, à leur arrivée dans le nouveau monde, trouvèrent l'or et l'argent utilisés à côté du cuivre, tandis que le fer, dont les minerais abondent au Mexique et au Pérou, était totalement inconnu des indigènes (²).

On a conclu parfois que les métaux dont la métallurgie est la plus simple, ont dû être les premiers en date; on a fait ainsi de l'or le père des métaux. Le point de vue est intéressant, mais il ne faut peut-être pas lui attribuer une trop grande importance historique. Le cuivre existe aussi à l'état natif; son sulfure est aussi une « pierre malléable »; il passe si facilement à l'état métallique, qu'il nous semble difficile d'admettre que l'or ai pu être considéré pendant bien longtemps comme le plus commun des métaux.

Les mêmes considérations ont conduit les historiens à regarder le premier fer connu comme d'origine météorique. Chez les Egyptiens notamment, le fer se nomme « ba en pe », matière du ciel, ce qui est devenu dans le copte « bénipé ». L'antique Egypte se représentait le ciel comme une voûte de fer, et il y a une analogie curieuse entre πιδερος, fer, et le terme latin sidus, étoile; cela marquait pour le fer une origine sidérale (3).

« Que l'or, l'argent, le fer, l'airain, le plomb, l'étain, et tout ce qui peut passer par le feu soit purifié par le feu ». (¹) Cette

<sup>(1)</sup> Maspero, Histoire des peuples orientaux, t. I, p. 754.

<sup>(2)</sup> Hoefen, Histoire de la Chimie, t. I, p. 47. Paris, 1866-1869; 2 vol. La remarque serait de Euffon.

<sup>3)</sup> F. Lenormant, Les civilisations primitives.

<sup>(\*)</sup> Nombres XXXI, 22 et 23. Hoefer, loc. cit., t. l. p. 45. 1500 ans ayant J.-C.

citation nous dresse à peu près le bilan des connaissances des Égyptiens en fait de métaux libres. Il convient cependant d'ajouter une très curieuse constatation. M. Petrie a découvert, à côté du bronze que nous avons signalé dans le paragraphe précédent, comme remontant à 3700 ans avant notre ère, un petit vase en antimoine; il a été analysé par M. Gladstone (1), et M. Roberts Austen se demande si nous n'avons pas perdu le secret pour rendre malléable ce corps considéré comme le type des métaux cassants. Berthelot avait fait une constatation semblable sur un fragment de vase en antimoine datant de 4000 ans avant notre ère, et M. R. Wirchow a décrit de petits ornements en antimoine trouvés dans une ancienne acropole transcaucasienne et « datant probablement de la première introduction du fer » (2).

D'après Hoeser, les Égyptiens retiraient des cendres végétales la potasse qui leur servait à l'affinage des métaux; ils purifient le natron (carbonate sodique); ils connaissent et utilisent la litharge, les vitriols, le sel ammoniac (3). Le nitre, le sel, le sulfate de cuivre étaient connus dès la Ve dynastie. La purification de l'or et de l'argent par coupellation est connue en Egypte de temps immémorial (4). On y connaît comme acides le vinaigre et les sucs végétaux; la dissolution des métaux ne s'est encore manifestée que par les propriétés malfaisantes qu'acquièrent les liquides ayant séjourné dans des vases métalliques. Les acides minéraux sont inconnus.

L'art sacré des Egyptiens est un véritable code de Chimie; il est le domaine exclusif des prêtres, et cette circonstance nous fait pressentir la perfection à laquelle il dut atteindre, tout en nous donnant une des raisons pour lesquelles nous sommes si peu renseignés sur les procédés de cette Chimie primitive. « Je ne connais encore, dit M. Maspero, aucune description des mani-

<sup>(1)</sup> J.-H. Gladstone, Proceedings of the Soc. of the bibl. archeol., t. XIV, 1891-1892, p. 223.

<sup>(2)</sup> Berthelot, Introduction à l'étude de la Chimie des anciens. Paris, 1889.

<sup>(3)</sup> Силвая, Mélanges égyptologiques, 1<sup>те</sup> série, Paris, 1862, p. 55; L'Egyptologie, t. I, p. 186.

<sup>(1)</sup> HOEFER, loc. cit., p. 46.

pulations proprement pharmaceutiques; mais on se fait une idée de la minutie et du soin que les Égyptiens portaient à ces opérations, par les recettes qui ont été conservées, à Edfou par exemple, pour la préparation des parfums consommés dans les temples » (¹).

Un fait qui permet d'apprécier le développement de la civilisation égyptienne est l'invention de la monnaie que les historiens lui attribuent généralement. D'après F. Lenormant (2), les Phéniciens ne connurent pas ce grand progrès, car ils ne traitraient qu'avec les barbares. Abraham (1900 ans av. J.-C.) ne la connaissait qu'après son voyage en Egypte (3). On a fait remarquer que les premières monnaies portaient l'effigie de bestiaux (pecunia, de pecus), ce qui indique bien qu'elles ont pour origine un pays agricole.

Après l'industrie du papyrus, l'usage de monnaie métallique n'était qu'une nouvelle manifestation de l'esprit méthodique de l'Égyptien. Mais n'est-il pas étonnant de voir cette nation, qui ne possédait chez elle aucune mine, donner le signal de ce progrès que nous considérons encore aujourd'hui comme la pierre de touche du degré de civilisation?

Il est vrai que, dès les premiers temps de leur histoire, les Égyptiens avaient manifesté un impérieux besoin de s'annexer des pays miniers. N'attribuaient-ils pas la découverte des métaux à leurs premiers rois, à leurs dieux? Toute légendaire que soit cette prétention, elle marque une tendance qu'il importe d'enregistrer. Ils s'emparaient de la Nubic, où l'exploitation de l'or avait été commencée de temps immémorial par les ouaouaiou (4). Puis, au temps de Senefru, qui est peut-être le plus ancien des rois de l'Egypte connu avec certitude, ils faisaient la conquête du Sinaï pour y exploiter le cuivre et la turquoise.

Et ce simple mot, la turquoise, nous rappelle toute une in-

<sup>(1)</sup> Histoire des peuples orientaux, 1, 1, p. 220.

<sup>(2)</sup> Les civilisations primitives, t. 1, 153, Paris, 1871.

<sup>(3)</sup> Genése, XIII, 2.

<sup>(</sup>i) Masplino, Histoire des peuples orientaux, t. I, p. 480.

dustrie, celle de l'orfèvrerie, où l'Égypte n'a peut-être pas été dépassée. Elle n'avait pas découvert les émaux, mais avait acquis une connaissance approfondie de cette science difficile et en exploitait toutes les finesses avec un art consommé. Qui ne connaît ces merveilleux bijoux que possède le Louvre (1, où l'art de l'orfèvre rivalise avec celui de l'émailleur? Est-il exagéré de dire que les plus grands artistes contemporains les signeraient avec orgueil? Ce ne sont là que des constatations, et une visite aux Musées d'Égyptologie est plus instructive à cet égard que bien des livres. L'industrie d'un peuple marque son degré de civilisation, la perfection de ses métiers, sa culture scientifique. La boutique de l'orfèvre et du joaillier, l'atelier du tisserand et du teinturier, le chantier de construction sont le champ d'exploitation de découvertes réellement scientifiques et souvent fondamentales.

## III. - La philosophie grecque.

Ce n'est assurément pas dans cette région que Sophocle appelle la plus délicieuse de la terre », là où la douceur du climat et l'harmonic des beautés de la nature ont fait du Grec un incomparable artiste, où la fertilité du sol lui a donné assez de bien-être pour qu'il aime la vie, pas assez pour qu'il s'amollisse, ce n'est pas là, disons-nous, que nous allons découvrir des éléments bien intéressants pour la culture expérimentale.

De toutes ces conditions de vie et de climat, Taine a excellemment déduit le caractère de l'art grec. Dans un parallèle vivant entre l'Athénien et l'homme moderne, il a fait ressortir la distance qu'il y a entre la simplicité de la vie du premier et la complication de notre existence actuelle. Le contraste ne serait peut-être pas moins significatif entre le Grec et son aîné l'Égyptien. Les conditions de la vie étaient peut-être aussi tyranniques sur les bords du Nil il y a six mille ans que pour un

<sup>(</sup>i) Hs sont figurés Ibid., t. H. p. 2, 3, 97, 108 (XHe dyn.).

Anglais ou un Français du XIX<sup>e</sup> siècle. Entre cux et le Grec, il y a toute la distance d'un praticien à un rêveur.

Ceux qui ont assumé la charge de nous enseigner l'histoire, ont eu l'attention attirée, la plupart du temps, par la littérature et les arts. Ils nous ont vanté la supériorité du Grec, rarement ils nous ont parlé de l'Égyptien. Ils étaient à l'antipode l'un de l'autre. Nous examinerons le Grec à un autre point de vue que nos maîtres.

La Grèce est souveraine dans la spéculation. Le Chaldéen lui apprend l'Astronomie, le Phénicien marchand lui donne des éléments d'Arithmétique, l'Égyptien tailleur de pierres et arpenteur lui enseigne la Géométrie. Mais, pour elle, appliquer la science c'est la dégrader : elle doit s'enfermer dans la contemplation de l'idéal. Les esclaves sont là pour exercer les métiers et les perfectionner. « Décomposer les idées, noter leurs dépendances, former leur chaîne de telle façon qu'aucun anneau ne manque et que la chaîne entière soit accrochée à quelque axiome incontestable ou à un groupe d'expériences familières, prendre plaisir à forger, attacher, multiplier, éprouver tous ces chaînons, sans autre motif que le désir de les sentir toujours plus nombreux et plus sûrs, voilà le don particulier de l'esprit grec. Ils pensent pour penser, et c'est pour cela qu'ils font des sciences (¹). »

Nous allons demander à la spéculation hellénique ce qu'elle pense de trois notions fondamentales pour nous : Ce sont : 1° le principe de la conservation de la matière; 2° la notion de l'atomisme; 3° la notion de l'élément.

1º Principe de la conservation de la matière. — Le principe fondamental de la Chimie invoqué par Lavoisier, « rien ne se perd, rien ne se crée », est aussi celui qui est à la base de la philosophie grecque. « Rien ne vient de rien »; la matière ne naît ni ne périt. Au témoignage d'Aristote (²), ce postulatum doit

<sup>(1)</sup> TAINE, Philosophie de l'Art, t. I, 1909, p. 100. Paris, Hachette; 2 vol. in-16.

<sup>(2)</sup> Gomberz, Penseurs de la Grèce, trad. Reymond, p. 185.

être attribué, non pas aux Eléates comme on le fait généralement, mais à Thalès de Milet (1). l'initiateur du mouvement philosophique en Grèce. On considère (2) aussi ce principe comme ayant été commun à toute l'antiquité. Il ne féconde pas seule-lement l'École éléatique et l'École atomiste, qui devaient l'interpréter successivement et chacune à leur manière; il est aussi la notion fondamentale de la philosophie spiritualiste de Platon et d'Aristote.

2º Notion de l'atomisme. — Pour apprécier la notion toute philosophique de l'atomisme grec, il importe de marquer son opposition avec l'École éléatique.

L'École éléatique, fondée par Xénophane de Colophon (né en 620 av. J.-C.), a pour principaux représentants Parménide, Zenon d'Elée, et Mélissus de Samos. D'après les Éléates, ce que la raison conçoit et reconnaît comme absolument vrai, c'est l'être en soi. En dehors de l'être, il n'y a que le néant. L'être en quelque sorte philosophique est dégagé par les Éléates de toutes ses qualités ou propriétés particulières. Il n'y a que l'être qui soit vrai et certain. Il existe par lui-même, il est éternel et immobile. On voit que c'est l'origine grecque du panthéisme.

Et, à ce principe de la constance en quelque sorte quantitative, conséquence de la conservation de la matière, vient s'ajouter celui de la constance qualitative. Etrange erreur! « Comment le cheveu pourrait-il sortir du non-cheveu, et la chair de la non-chair », ainsi que devait le demander plus tard Anaxagore?

Les Éléates, en admettant qu'il n'y a pas de milieu entre l'être et le non-être, sont amenés à nier le mouvement. Le mouvement leur semblait avoir pour condition le vide; ils s'attachent à démontrer que celui-ci n'existe pas et ne peut pas exister. Logiques avec eux-mêmes, ils rejettent la divisibilité de la matière, tout aussi bien que la pluralité des êtres : rien n'existe que l'un et l'immuable.

L'École atomiste admet précisément les deux principes rejetés

<sup>(1)</sup> L'un des sept sages, fondateur de l'École ionienne, né vers 6 (0 av. J.-C.

<sup>(2)</sup> Franck, Dictionnaire des Sciences philosophiques, p. 1717, Paris, 1875.

par les Éléates: l'existence du vide et la divisibilité de la matière forment la base de son système.

On s'accorde à considérer Leucippe comme l'initiateur de ce mouvement; son élève Democrite (1) paraît tenir de lui les éléments principaux de sa doctrine. Leur œuvre d'ailleurs n'est connue que dans ses grandes lignes.

Démocrite visita, jeune encore, la Perse et la Chaldée, on dit qu'il passa plusieurs années en Égypte où Pythagore l'avait précédé. L'Égypte doit donc aussi être considérée comme l'initiatrice de la Grèce pour les sciences mathématiques. C'est en Orient que les Grecs ont puisé leurs connaissances scientifiques. Thalès de Milet n'avait pas fait autrement que Démocrite, et cette influence de l'Orient était si réelle, que la tradition de ces voyages d'étude semble s'être perpétuée d'une manière constante chez les philosophes.

Le système de Démocrite ne prend sa véritable signification que si on le compare à celui des Éléates. Le mouvement est possible; et nous nous rappelons ce philosophe grec qui le prouvait en marchant. La réalité du mouvement entraîne l'existence du vide. On prouve l'existence du vide par une expérience attribuée à Leucippe. Dans un vase rempli de cendres, on peut ajouter une certaine quantité d'eau sans le faire déborder; l'eau ajoutée est égale au vide contenu dans la masse des cendres. La nutrition des animaux passait pour une preuve du même fait : la nourriture vient occuper les vides de l'organisme. Diogène en marchant se montrait décidément le meilleur des expérimentateurs.

Quoi qu'il en soit. l'existence du vide entraîne la possibilité de diviser la matière. Cette divisibilité a une limite. Cette limite c'est l'atome. La matière est donc divisible, mais pas à l'infini.

Si l'on divise un corps jusqu'à la dernière limite possible, il restera quelque chose ou il ne restera rien. S'il ne restait rien, on arriverait à cette conséquence absurde qu'avec rien, on peut

C. Les historiens font naître Démocrite, les uns en 460, les autres en 494 av. J. C.

faire quelque chose. Par conséquent, les atomes sont étendus; ils sont infinis en nombre, parce que le vide est infini en étendue. Toutes les propriétés des corps doivent être expliquées par la quantité, la grandeur, la forme et la situation réciproque des atomes. Il était tout à fait logique d'attribuer aux atomes un poids, et cela au même titre qu'on leur donnait une étendue; cependant, au témoignage de certains philosophes (1). Démocrite dénie la pesanteur à l'atome, c'est Épicure qui la lui aurait plus tard attribuée.

Tel est, dans ses grandes lignes, l'atomisme grec. Il est original dans son ensemble comme système philosophique; mais on voit qu'il n'y a aucune raison de rappeler le nom de Démocrite lorsqu'on parle de la théorie atomique moderne. Le fait de la divisibilité de la matière en atomes n'a, pris en lui-mème. rien d'original; à notre point de vue de chimistes, c'était une vaine discussion. Sur ce point d'ailleurs, le célèbre philosophe grec avait été devancé notamment par Kanada dans l'Inde (²). Au contraire, ce qui fait la haute valeur de notre conception actuelle, c'est que Dalton y a attaché une notion de poids à la manière que nous savons. A ce titre, le grand chimiste anglais doit être regardé comme le seul père de ce qu'il a appelé l'atomisme chimique.

3º Notion de l'élément. — Toute la science philosophique de la Grèce tend vers la notion d'élément. Déjà on trouve des conceptions généralisatrices dans Homère, lorsqu'il signale l'eau et la terre comme étant les éléments en lesquels se résout le corps humain (3).

Thalès a aussi une idée de l'élément. Pour lui, c'est l'eau; en se condensant plus ou moins, elle donne naissance à la terre, à l'air et au feu.

Cette idée prend une autre forme dans la philosophie éléatique. Elle admet dans la nature deux principes distincts :

<sup>(1)</sup> Franck, Dictionnaire des Sciences philosophiques, p. 356.

<sup>(2)</sup> Franck, Dictionnaire des Sciences philosophiques.

<sup>(3)</sup> GOMBERZ, loc. cit., p. 50.

d'un côté, le feu ou la lumière; de l'autre, la nuit ou la matière épaisse et lourde. Ces deux principes peuvent d'ailleurs agir ensemble; la lumière produit le chaud, le léger et le rare; le nuit produit le froid, le lourd et l'épais.

A l'idée des éléments, se mêle chez Démocrite la notion d'atome. La différence entre eux tient à la forme et au volume des atomes. Les plus petits forment l'air, les plus grands la terre et l'eau, le feu est composé d'atomes petits et ronds.

Aristote (384-322 av. J.-C.) admet les quatre éléments, mais il en interprète la nature d'une manière qui diffère sensiblement des précédentes. Son point de départ est l'être; il n'y a que des êtres particuliers. L'être est l'assemblage de quatre causes : 1º la forme; 2º la matière; 3º le mouvement; 4º la cause finale. Dans le même ordre d'idées, et par une conception assez étrange, les « éléments » résultent de la combinaison de ce que nous pourrions appeler des propriétés générales :

1º Il y a un substratum, la matière indéterminée;

2º Les modes contraires de la qualité, en s'appliquant à la matière indéterminée, se manifestent par le froid, le chaud, le sec et l'humide;

3º Les corps simples, ce qu'on appelle les éléments d'Aristote, proviennent de la combinaison, deux à deux, des modes contraires de la qualité :

Le chaud et le sec donnent le feu; Le chaud et l'humide donnent l'air; Le froid et le sec donnent la terre; Le froid et l'humide donnent l'eau.

Les éléments d'Aristote n'ont donc absolument rien de commun avec notre notion expérimentale moderne. Ce seraient, à notre sens, essentiellement des corps composés, combinaisons chimériques de principes abstrus et invérifiables.

Et que l'on ne nous dise pas que cette science-là peut conduire à quelque chose dans notre domaine, même par hasard. On ne devine pas, on ne pressent pas dans les sciences expérimentales. Il est des esprits supérieurs qui surent, dans l'ensemble des faits découverts par d'autres, isoler une vérité fondamentale, la mettre en valeur et en montrer la fécondité. Mais on ne discute l'expérience que si l'on est expérimentateur soi-même. Dalton a pu être un manipulateur médiocre, mais ce fut un expérimentateur de génie; les qualités expérimentales brillent dans le raisonnement aussi bien qu'au laboratoire; elles sont le fruit d'une civilisation comme la beauté grecque ellemême.

« Les Grecs n'ont voulu cueillir que la fleur des choses. Ils n'ont point eu l'abnégation du savant moderne qui emploie tout son génie à éclaircir un point d'érudition obscur, qui observe dix ans de suite une espèce animale, qui multiplie et vérifie incessamment ses expériences, qui, confiné volontairement dans un labeur ingrat, passe sa vie à tailler patiemment deux ou trois pierres pour un édifice immense, dont il ne verra pas l'achèvement, mais qui servira aux générations futures. Ici, la philosophie est une conversation; elle naît dans les gymnases, sous les portiques, sous les allées de platanes; le maître parle en se promenant, on le suit. Tous s'élancent du premier coup aux plus hautes conclusions; c'est un plaisir d'avoir des vues d'ensemble; ils en jouissent et ne songent que médiocrement à construire une bonne route solide; leurs preuves se réduisent le plus souvent à des vraisemblances. En somme, ce sont des spéculatifs qui aiment à vovager sur les sommets des choses, à parcourir en trois pas, comme les dieux d'Homère, une vaste région nouvelle, à embrasser le monde entier d'un seul regard. Un système est une sorte d'opéra sublime, l'opéra des esprits compréhensifs et curieux. De Thalès à Proclus, leur philosophie s'est déroulée, comme leur tragédie, autour de trente ou quarante thèmes principaux, à travers une infinité de variations, d'amplifications et de mélanges. L'imagination philosophique a manié les idées et les hypothèses, comme l'imagination mythologique maniait les légendes et les dieux ».

« O Grecs, Grecs! disait à Solon un prêtre égyptien, vous êtes des enfants! » En effet, ils ont joué avec la vie, avec toutes les choses graves de la vie, avec la religion et les dieux, avec la politique et l'Etat, avec la philosophie et la vérité.

» C'est pour cela qu'ils ont été les plus grands artistes du

monde (1) », et qu'ils n'out laissé dans les sciences expérimentales qu'une empreinte artificielle mais profonde que le monde mettra deux mille ans à effacer.

### IV. - L'école d'Alexandrie.

L'élève d'Aristote avait fondé Alexandrie pour remplacer Tyr et servir de lien entre l'Orient et la Méditerranée; et ce rôle que le grand conquérant avait assigné à la ville nouvelle dans l'ordre matériel, elle devait le remplir bientôt avec splendeur dans l'ordre intellectuel.

La philosophie grecque, descendue des hautes sphères de la spéculation auxquelles l'avaient élevée Platon et Aristote. était devenue pratique. Les Stoïciens, les Épicuriens et finalement les Sceptiques se contentaient de chercher le bonheur, chacun à leur manière. Les lettres et les arts avaient connu la même déchéance. « L'Olympe ne parle plus à ses enfants la langue sereine d'autrefois (2), » C'est l'époque de l'hellénisme. Mais les conquêtes d'Alexandrie avaient mis la Grèce au contact d'un monde inconnu; les Sciences naturelles et géographiques devaient prendre un nouvel essor. Les trois siècles qui précèdent l'ère chrétienne sont une période d'érudition. Pergame, et surtout Alexandric, servent de points de jonction entre la pensée hellénique et la pensée orientale. « C'est alors que Euclide, Archimède, Hipparque créent ou perfectionnent la Géométrie, la Mécanique, la Trigonométrie; que Hipparque développe les connaissances astronomiques ; que Eratosthène donne à la Géographie un caractère scientifique; que Théophraste, disciple d'Aristote, approfondit la Botanique et la Minéralogie; que la science médicale, fondée par Hippocrate, est cultivée par l'école des empiriques alexandrins; que la philologie et la critique littéraire trouvent des représentants dans Zénodote et dans Aris-

<sup>1)</sup> TAINT, Philosophic de l'Art, 1, 1, p. 195, 197, 198.

<sup>(4)</sup> V. E661 2, Science ancienne et science moderne (Revue inter.), de l'Ens., 1890, p. 157).

tarque, qui opère la recension des poèmes homériques (1). » Mais tout cela est encore un développement conforme au génie grec, et, devant l'immobilisme égyptien, il était voué à la décadence.

A Alexandrie, le Musée fondé avec le trésor de Ptolémée Soter, la bibliothèque encombrée de richesses, étaient toujours sous la direction d'un prêtre. Toute la splendeur que les Grecs y avaient attirée ne put triompher de l'indifférence et du mépris des Égyptiens. La Grèce au contraire ne put habiter longtemps le temple même de Sérapis sans contracter quelque affinité avec le vieux peuple; sa littérature était celle d'un peuple épuisé; la verve était remplacée par l'érudition et l'étude persévérante du passé les disposait à respecter les traditions (²).

C'est ainsi que devait naître vers la fin du ne siècle de notre ère cette école d'Alexandrie, très importante pour l'histoire de la Chimie, mais plus curieuse qu'importante, et souvent plus bizarre qu'originale.

« C'est l'esprit de cette école de recourir à une érudition sans critique, de rechercher ou de créer des analogies, de rapprocher toutes les doctrines, de tenter enfin un compromis entre l'Orient et la Grèce, entre la religion et la science » (3).

Ce compromis dont parle l'historien se manifeste par l'éclosion d'une chimie nouvelle. Nous pouvons la considérer en tant que science prise en elle-même (science profane), puis dans ses applications religieuses (art sacré).

t<sup>o</sup> Science profant. — Pour en préciser le caractère, efforcons-nous de faire table rase des notions que nous ont apportées les siècles, et de nous mettre dans l'esprit de cette science en enfance.

Plusieurs métaux sont connus : l'or, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain, le plomb, l'antimoine; ils sont connus, mais ils ne sont pas des éléments; ils ne sont connus que par leurs propriétés. S'il est vrai que l'or ait été jamais considéré comme le plus com-

<sup>( )</sup> L'on Lucture, Histoire générale, p. 78, Bruxelles, 1894.

<sup>(1)</sup> Franci, Dictionnaire des Sciences philosophiques.

<sup>(3)</sup> Ibid.

mun des métaux, l'opinion du monde a quelque peu changé et les peuples n'ont pas attendu le veau d'or pour le proclamer roi. Ils ne tarderont pas à se mettre à la recherche du secret de sa puissance. Il n'est pas démontré que l'or ait une nature essentiellement différente de celles des autres métaux; cette hypothèse de la nature de nos éléments, au sujet de laquelle des expériences récentes ont encore profondément ému le monde des chimistes, n'était même pas soupçonnée. Les métaux sont plus ou moins voisins; le cuivre se rapproche bien plus de l'or que du fer; dans certaines conditions, on peut les prendre l'un pour l'autre. Nous pourrons en dire autant de l'étain et de l'argent. N'oublions pas que nous ignorons les caractères chimiques : l'or est inaltérable, mais ne pourrons-nous pas donner au cuivre cette inaltérabilité? Pourquoi pas, puisque nous pouvons donner la dureté au fer par la trempe, au cuivre en l'alliant à l'étain en certaines proportions? Pourquoi les anciens n'avaient-ils pas le droit, au point de vue de la science de leur époque, de considérer le bronze comme un métal nouveau?

On avait vu dans les phénomènes chimiques connus de la science antique des phénomènes bien plus extraordinaires en apparence que ne le serait la transformation du cuivre en or.

La possibilité de cette transformation s'étayait sur cette opération connue dès la plus haute antiquité, la coupellation. On sait qu'elle consiste à chauffer du plomb argentifère dans une coupelle; sous l'influence de la chaleur, le plomb se transforme en oxyde et celui-ci, formant un émail avec la matière de la coupelle, disparaît. Il ne reste au fond du petit récipient qu'un petit globule d'argent. Pourquoi les chimistes primitifs n'auraient-ils pas pris cette opération comme une véritable transformation du plomb en argent? Nous verrons Geber partager encore cette opinion au vine siècle. Assurément, en adoptant cette conclusion d'une opération aussi connue et aussi ancienne, ils n'étaient pas rigoureux, ils n'avaient pas le moyen de l'être; mais pour la science de leur époque, leur art transmutatoire était logique.

Mais cette expérience de la coupellation se complétait par d'autres. Depuis la découverte du mercure métallique, on avait

appris la dorure; bien avant cela, on pratiquait couramment l'étamage, on savait blanchir le cuivre par l'arsenic. On pratiquait ainsi la *teinture* des métaux. Evidemment, ces derniers participaient des propriétés des métaux qu'on avait ainsi appliqués à la surface. Pourquoi n'aurait-on pas cru à la possibilité de « teindre » les métaux à fond?

Les mêmes idées se présentaient pour les pierres précieuses (1). On dit que les Égyptiens ne faisaient aucune différence entre des verres colorés et des pierres vraies. Nous en doutons un peu. Il est bien difficile d'admettre qu'ils n'y aient vu aucune différence. Il est logique au contraire qu'ils y aient surpris quelques analogies, qu'ils aient cherché à étendre ces analogies, et conçu l'espoir d'arriver à une complète identité.

Mais le mercure était découvert. Ce métal, auquel le langage imagé du peuple a conservé le nom de vif-argent, devait exercer sur l'esprit des chimistes, pendant des siècles, un irrésistible ascendant. Quoi d'étonnant? Les savants étaient au début de notre ère dans l'état d'esprit où nous étions nous-mêmes enfants, et n'avous-nous pas été frappés par les caractères de beauté et d'étrangeté de ce métal liquide? Cette étrangeté se poursuit d'ailleurs dans ses propriétés : dans certaines conditions, notamment en s'oxydant à l'air, il se « coagule », se « corporifie ». Ajoutons à cela les propriétés des amalgames, propriétés si éminemment utiles dans la dorure; les anciens, ignorant la différence entre les solutions et les réactions véritables, devaient à bon droit considérer ces faits comme étranges.

Pour apprécier l'École d'Alexandrie sur le terrain de l'expérimentation, nous prendrons pour guide Zosime le Panopolitain, l'un des principaux alchimistes de cette époque. Il vivait au commencement du tv<sup>e</sup> siècle. Les renseignements que nous donnons sont extraits par Hoefer (2) d'un manuscrit du xv<sup>e</sup> siècle.

Expérience. On chauffe de l'eau ordinaire dans un vase

<sup>(1)</sup> Sur un procédé antique pour rendre les pierres précieuses phosphorescentes dans Berthelot, Introduction à l'étude de la Chimie, p. 271.

<sup>(2)</sup> Histoire de la Chimie, t. I, p. 227, 261.

ouvert. L'eau bout, elle se réduit en un corps aériforme (vapeur) et laisse au fond du vase une terre pulvérulente blanche.

Conclusion. - L'eau se change en air et en terre.

Expérience. — On porte un fer rougi au feu sous une cloche maintenue sur une cuvette pleine d'eau; le volume d'eau diminue et il se développe un air inflammable.

Conclusion. — L'eau se change en feu.

Expérience. — On calcine un métal au contact de l'air; il se change en une espèce de cendre; le métal est *mort*. On le revivifie en le chauffant avec des grains de froment.

Le froment était précisément le symbole de la résurrection.

Expérience. — La vapeur d'arsenic blanchit le cuivre; on le croyait transformé en argent à la surface.

Expérience. — Le mercure tombant en pluie sur du soufre fondu se transforme en « aigle noir » (sulfure de mercure). L'aigle noir se transforme par la chaleur en « lion rouge ».

Expérience. — Lorsqu'on calcine une matière organique, on obtient un résidu (terre), liquide (eau), des vapeurs (air) et du feu.

Expérience. Dans une solution de cuivre, on plonge une lame de fer. On croyait que ce dernier était transformé en cuivre.

Les renseignements que nous possédions sur la science des premiers siècles de notre ère ont été confirmés dans leurs grandes lignes par la publication du papyrus X, de Leyde, remontant au m<sup>e</sup> siècle. Marcelin Berthelot (¹), en se chargeant de ce tra-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Il y a pourtant quelques restrictions à faire au sujet de l'importance vraiment fondamentale que l'on voudrait attribuer à ces travaux historiques. Berthelot dit lui-même (Introd. à l'étude de la Chim. des anc., Paris, 1889, préface) : La science chimique des anciens avait été jusqu'ici mal connue, surtout en ce qui touche ses origines, ses idées théoriques et sa philosophie; ignorance d'autant plus préjudiciable qu'elle rendait incompréhensible la doctrine alchimique qui a régné pendant tout le

vail, a rendu un grand service à ceux qui voudront étudier dans ses détails cette période obscure de l'histoire de la science.

Les quelques citations que nous venons de rappeler seront suffisantes pour donner un aperçu de la tendance de la Chimie à cette époque. Nous n'avons plus guère à nous arrêter aux connaissances pratiques qui servaient de base à ces intéressantes

moyen âge et s'est prolongée jusqu'à la fin du siècle dernier. C'est à éclaireir ces questions si intéressantes pour l'histoire de la civilisation, que j'ai consacré une grande partie de mon temps depuis six années. L'étude des papyrus grees... m'a permis de faire entrer dans l'histoire positive une science singulière, réputée purement chimérique et citée d'ordinaire comme la preuve des aberrations de l'esprit humain.

Plusieurs savants ont adopté cette manière de voir : c'est ainsi que M. Boutroux faisant l'analyse d'un Ouvrage de Berthelot (Rev. philos., t. XXI, p. 521, 1886) dit : « Enfin Hoefer, dans son Histoire de la Chimie publiée en 1842, distingue trois époques : l'antiquité grecque, laquelle eut l'intuition des causes naturelles et véritables des choses, mais ne sut pas les démontrer; le moyen âge qui, soumis à l'autorité spirituelle, se livra à des spéculations mystiques et remplaca les causes naturelles des Grees par des causes surnaturelles telles que les démons ou les qualités occultes; et les temps modernes qui, joignant au rationalisme des Grecs la connaissance des méthodes scientifiques, démontrent là où les Grees n'avaient fait que deviner. L'alchimie, née au moyen âge, en partage entièrement les caractères. C'est une théorie, mais toute mystique et imaginaire, dans laquelle la production des phénomènes est rapportée à des agents surnaturels. Ainsi juge Hoefer. Aussi a-t-il beau exposer consciencieusement toutes les doctrines des philosophes grecs qui ont quelque rapport à la Chimie, il n'en fait aucun usage quand il s'agit d'expliquer la formation des doctrines alchimiques. Ces doctrines, à ses yeux, ne sont autre chose que l'ancien art sacré des Egyptiens, interprété suivant les idées fantastiques du moyen âge. »

Nous ne voyons pas que ce résumé de l'Ouvrage de Hoefer soit exact. Il serait trop long de le discuter point par point; nous nous bornerons à dire ici que les principaux documents que nous avons utilisés dans ce premier Chapitre nous ont été fournis par cet excellent Ouvrage rédition de 1866). Notre plan ressemble-t-il à celui que M. Boutroux attribue à Hoefer? Nous ne le croyons pas. Et cependant toute cette partie de notre travail était terminée à peu près sous sa forme actuelle, avant que nous n'ayons pris connaissance des Ouvrages de Berthelot. Si la lecture de ceux-ci nous a donné quelques renseignements instructifs, elle n'a modifié l'ensemble en aucun point. Rendons à Hoefer ce qui appartient à Hoefer.

déductions; aussi bien ces faits venaient-ils pour la plupart de l'antiquité (1). L'école d'Alexandrie, autant que nous soyons renseignés, essaie seulement de les interpréter.

Zosime le Panopolitain paraît avoir vécu vers le début du tve siècle; nous lui devons la description d'appareils distillatoires qu'Hoefer a fait figurer dans son Ouvrage (2) d'après des manuscrits du xve siècle; l'antiquité en a été attestée par les publications de M. Berthelot d'après des documents remontant aux premiers siècles de notre ère. D'ailleurs, d'après Zosime lui-même, la distillation est bien plus ancienne qu'on ne le croit généralement; il dit avoir vu, figurés dans un temple de Memphis, les appareils qu'il représente. Ils ne diffèrent pas essentiellement de ceux que les chimistes utiliseront encore au xvii siècle.

Olympiodore, vivant vers le milieu du 10° siècle, est réputé avoir établi une distinction entre les corps fixes et les corps volatils; il qualifie ceux-ci de divins. Il parle du νιτρελαίον ou huile de nitre que dissout la magnésie, l'antimoine, le sable, la pyrite. On ne sait s'il s'agit de l'acide nitrique ou d'une solution d'alcali caustique.

Marcus Graccus (probablement vers le vine siècle) indique la préparation de la poudre; il cite la préparation de l'eau ardente par distillation du vin; il décrit aussi une autre eau ardente, l'essence de térébenthine. Les liquides devaient leur qualification à leur propriété de brûler.

Citons encore Marie la Juive, réputée parfois avoir donné son nom au bain-marie, et terminons par le nom du pseudo Démocrite, mystificateur fameux qui prétendit se faire passer pour une réincarnation du philosophe grec; cet exemple paraît avoir été suivi par un certain nombre de ses contemporains.

2º Art sacré. Laboratoire de science apocryphe et de littérature pseudonyme, c'est ainsi que l'on a souvent qualifié

<sup>(1)</sup> L'antiquité incline visiblement vers la pratique », nous dit Hoefer ·Histoire de la Chimie, éd. 1866, t. I, p. 1). Comment concilier cela avec l'analyse de M. Boutroux?

i) Histoire de la Chimie, t. 1, p. 262, et suiv.; Paris, 1866-1869, 2 vol.

l'École d'Alexandrie. Le fait est que c'est en parlant d'elle que nous devons dire quelques mots d'un assemblage bizarre de science et de fantaisie, de vérités et de mensonges, de raison et de déraison, de tout ce qui constitue enfin l'art sacré. Nous le voyons apparaître pour la première fois sur la science de l'histoire, mais ses racines plongent plus loin. Berthelot est tenté de lui attribuer une origine grecque; généralement on préfère lui donner une origine orientale.

En Orient et en Egypte, la science est entre les mains des prêtres. Les initiés étaient tenus au secret par des serments terribles; ils payaient de leur vie toute parole imprudente (1). Rien d'étonnant donc à ce que la science ne soit connue qu'à partir du jour où elle s'est trouvée entre les mains des philosophes.

L'un des plus anciens documents écrits que nous puissions invoquer au sujet de l'art sacré est La Kabbale ou Cabale. On nomme ainsi, du mot hébreu, kabbalah signifiant tradition, une doctrine métaphysique qui a pris naissance chez les Juifs, environ deux cents ans avant J.-C. et qui circule secrètement chez eux jusqu'à la fin du xve siècle, époque où elle commença à occuper l'érudition chrétienne. Certains faisaient remonter les enseignements de La Kabbale à des traditions aussi anciennes que le monde. Vers le 11e siècle avant notre ère, quelques rares manuscrits circulaient mystérieusement de mains en mains; s'augmentant sans cesse, ils devaient former en plusieurs siècles les deux principaux monuments de La Kabbale, le Sipher iecirah correspondant à l'histoire de la Genèse, et le Zohar, histoire du Char céleste.

Les kabbalistes inaugurent pour nous des traditions qui ne seront que trop fidèlement suivies jusqu'à la Renaissance, en cachant leurs idées dans un style délibérément obscur, et en altérant à leur profit les textes sur lesquels ils prétendent s'appuyer. Ne tenant pas le moindre compte de la valeur des mots ni des lois du langage, ils substituent au sens naturel un sens allégorique favorable à leurs desseins. Un de leurs procédés (²)

<sup>(1)</sup> Hoefer, Histoire de la Chimie, t. I, p. 232. Paris, 1866-1869; 2 vol.

<sup>(2)</sup> Franck, Dictionnaire des Sciences philosophiques.

consiste à prendre, soit la première lettre, soit la dernière de chacun des mots composant un verset de livres saints; ils font ainsi un mot nouveau dont ils tirent un sens mystique; on change la valeur des lettres en remplaçant la première par la dernière, alpha par oméga; ou bien encore on substitue aux lettres qui composent un mot les chiffres que ces lettres représentent dans le système de numération des hébreux. On arrive ainsi à des rapprochements bizarres, et, à force de torturer les chiffres et les lettres, on aboutit à confirmer les idées les plus étranges.

Les traditions de l'école de Pythagore se mèlent aux doctrines kabbalistiques. Pythagore, qui avait développé ses connaissances par de longs voyages en Chaldée et en Égypte, avait considéré le nombre en soi, l'essence du nombre, comme Aristote devait concevoir plus tard la matière indéterminée. Le nombre est le principe des nombres et l'essence de toutes choses; il joue dans le monde le rôle de Dieu.

Le nombre 10 est le résultat de l'addition des quatre premiers nombres; c'est le tétractys de Pythagore. On rapproche de celui-ci le quaternaire kabbalistique qui signale les entités qui se groupent par quatre, comme les éléments (terre, air, eau, feu), les points cardinaux, les saisons, les portes du ciel, etc., etc.

L'or est l'ornement du règne minéral (1), comme Jehovah est l'ornement du monde des esprits; on trouve des combinaisons de chiffre entre les deux mots.

Le terme hébreux Jesod signific à la fois fondement et mercure, parce que le mercure est le fondement de l'art transmutatoire. La nature du mercure est indiquée par les noms hébreux qui signifient dieu vivant, et dont les lettres produisent par leur sommation le nombre 49, que donnent aussi les lettres du mot cocaf qui signific étoile. En substituant à dieu le nom argent on a celui d'argent vivant ou vif argent.

Il est inutile de nous arrêter plus longtemps à ces puérilités; mentionnons cependant le nom d'Hermès Trismégiste, personnage imaginaire portant le nom du dieu qui était consi-

<sup>1)</sup> Holler, Histoire de la Chimie, p. 247.

déré comme l'inventeur de tous les arts. Ce personnage a été considéré par toute l'alchimie comme l'initiateur de l'art hermétique ou art transmutatoire. On disait qu'il avait écrit 25 000 volumes.

« (¹) Les écrits qui nous restent sous le nom d'Hermès, et qui, pour la plupart, sont étrangers à la Chimie, renferment, comme l'a déjà remarqué Meiners (²), des emprunts faits aux livres de Moïse et de Platon. C'est pourquoi beaucoup d'auteurs, entre autres Tennemann (³), pensent que les ouvrages d'Hermès ont été composés au moment où la religion chrétienne allait triompher du paganisme, et que le recueil devait être pour les païens ce que la Bible était pour les chrétiens.»

Transcrivons encore la fameuse Table d'émeraude:

« Ce qui est en bas est comme ce qui est en haut, et ce qui est en haut est comme ce qui est en bas pour l'accomplissement des miracles d'un être unique. Toutes les choses proviennent de la médiation d'un seul être. Le soleil est le père, la l'une la mère, et la terre est la nourrice. Tu sépareras la terre du feu, ce qui est léger de ce qui est lourd, tu conduiras l'opération doucement et avec beaucoup de précaution; le produit s'élèvera de la terre vers le ciel et liera la puissance du monde supérieur avec celle du monde inférieur. C'est là que se trouvent la science et la gloire de l'univers; c'est de là que dérivent les belles harmonies de la création. Aussi m'appelai-je Hermès Trismégiste, initié aux trois parties de la philosophie universelle. Voilà ce que j'ai à dire sur l'œuvre du soleil. »

Cette Table d'émeraude devait jouer un grand rôle dans l'alchimie des siècles suivants. D'après Hoefer, elle est transcrite pour la première fois par Albert le Grand, dans son livre De Secretis. On ne fera tort à personne en admettant qu'elle est aussi fausse dans son style que dans son résultat, aussi fausse que le personnage qui en est l'auteur imaginaire.

Terminons en rappelant le nom, cité plus haut, de Zosime

<sup>(1)</sup> Hoefer, Histoire de la Chimie, p. 251.

<sup>(2)</sup> Meiners, Versuch über die retigronsgeschichte der ältesten völken.

<sup>(3)</sup> TENNEMANN, Geschichte der Philosophie, t. VI.

40 CHAPITRE 1. — L'ANTIQUITÉ, LA PHILOSOPHIE ET L'ART SACRE. le Panopolitain, et demandons-lui la recette de l'art sacré pour faire de l'or et de l'argent.

« Prenez l'âme du cuivre qui se tient au-dessus de l'eau du mercure, et dégagez un corps aériforme. L'âme du cuivre, d'abord étroitement renfermée dans le vase, s'élèvera en haut; l'eau restera en bas dans le creuset, afin qu'il se solidifie avec la fleur d'or, avec la teinture d'or, et avec les autres matières... (¹). »

Il n'est pas nécessaire de poursuivre cette citation. Pendant dix siècles encore, la science sera sous l'empire des mêmes idées, s'exprimera dans le même style, et nous n'aurons que trop d'occasions d'en fournir des échantillons.

<sup>(1)</sup> Hoefer. Histoire de la Chimie, t. I, p. 270.

# CHAPITRE II.

LE MOYEN AGE ET L'ALCHIMIE.

L'école d'Alexandrie nous conduit jusqu'aux dernières années du règne de Justinien (vers 565). Elle avait assisté à la chute de l'Empire romain et à la Renaissance hellénique marquée par l'installation du siège de l'Empire à Byzance par Constantin (353).

Les historiens nous apprennent que, du vine au xire siècle. le monde n'a connu que deux civilisations, celle des Byzantins et celle des Arabes.

Byzance, foyer de la chrétienté, sera pour nous la négation de l'initiative expérimentale; d'autres soucis l'occupent. En réalité, dans l'histoire de la Chimie, aucune lueur ne brille de ce côté. C'est aux mains des Arabes qu'Alexandrie devait faire passer le flambeau.

Dans le premier paragraphe de ce Chapitre, nous nous occuperons de l'École arabe. Sans y trouver rien d'essentiellement original, nous y rencontrerons le premier grand nom de la chimie, celui de Geber, auquel la culture mahométane doit vraisemblablement sa popularité sur le terrain chimique.

Dans le second paragraphe, nous rechercherons comment l'Occident a été mis en contact avec les traditions dont s'était nourrie l'École arabe. Un coup d'oril sur la Chimie en Europe à cette époque nous montrera la science dans une obscurité profonde, enfoncée dans la théologie, les principes et la magie. Elle nous montrera aussi cet effort lent mais obstiné vers la lumière de l'expérience. Nous la verrons se dégager peu à peu de ses entraves, et préparer l'avènement des savants de la Renaissance qui doivent proclamer la souveraineté des faits.

## I. - École arabe.

De l'Arabie livrée à l'anarchie morale et sociale, Mahomed avait fait un état théocratique cohérent; les Arabes, qui jusque-là n'avaient joué aucun rôle dans l'Histoire, étaient appelés à jeter sur le monde un éclat momentané mais d'une extraordinaire puissance. Les successeurs du prophète (mort en 632) avaient conquis la Syrie, l'Egypte et la Perse; la guerre sainte s'était ensuite étendue jusqu'à l'Espagne. De Bagdad, «cité des merveilles», à Cordoue, le Bagdad de l'Occident, l'Islam formait l'empire le plus homogène, le plus brillant et le plus riche qui se soit développé dans l'Histoire.

Tout Arabe est poète: le prince a son poète attitré; les cercles littéraires et les sociétés savantes ne se comptent pas. Un enseignement est donné dans les écoles, les « médressés » et les universités entretenues par des fondations pieuses. Les universités sont installées dans les mosquées; celle du Caire compte 12,000 étudiants. Des bibliothèques se forment jusque dans les simples villes de province comme Chiraz; celle du Caire, dispersée par Mostancer, contenait 120,000 volumes. A Cordoue, le khalife Hakam II avait réuni une bibliothèque de 400,000 volumes; son palais était rempli de copistes et d'enlumineurs; il avait, dans les principales villes, des agents chargés de faire copier on d'acheter les ouvrages anciens et récents; il comblait de présents les écrivains, mahométans ou non (1).

A ce goût prononcé pour les belles lettres, l'Arabe joint un véritable culte pour l'Agriculture. « Celui qui plante fait une aumône dont il lui sera tenu compte au ciel ». Les musulmans acclimatent en Sicile et en Espagne une foule de plantes utiles et ornementales. Les plantes médicinales sont l'objet d'une attention particulière chez ces fondateurs de la pharmacie. Leurs préoccupations agronomiques donnent lieu à des travaux remarquables d'hydrographie.

<sup>1</sup> Lavissi, et Rambaud, Histoire générale.

Le commerce est honoré comme profession exercée par le prophète. S'exerçant librement à l'intérieur même d'un immense empire, il a été l'un des facteurs les plus importants de la civilisation, en faisant pénétrer jusqu'à ses frontières occidentales tous les raffinements du luxe de l'Orient.

Mais le commerce fait naître l'industrie. Il existait depuis longtemps des fabriques d'armes renommées dans l'Yemen et à Bassora. Les Arabes continuent les mêmes traditions; leur commerce les propage; la réputation des armes de Tolède n'est pas oubliée; les musées nous conservent des spécimens d'armes incrustées et damasquinées de cette époque qui comptent parmi les productions les plus parfaites de tous les temps. Les faïences hispano-arabes, que les collectionneurs se disputent encore aujourd'hui, se réclament à juste titre de la Chimie. Leurs procédés, connus plus tard en Italie, devinrent un élément non négligeable de la diffusion de l'art à la Renaissance. Puis, sans compter ce qui touche au tissage et à la maroquinerie, voici cette grande industrie du papier.

Son histoire est un exemple particulièrement intéressant du rôle que les Arabes ont joué dans la diffusion des procédés chimiques. Le papyrus était toujours assez rare; même à Rome, on le réemployait après l'avoir lavé ou gratté. Chez les Chinois, on utilisait un produit qui n'était pas sans analogie avec lui; il était confectionné avec des lamelles de bambou. Cependant, à une époque que l'on reporte à l'origine de notre ère, la Chine s'était mise à fabriquer avec des produits végétaux de véritable papier: l'invention paraît originaire de la Corée. Ces procédés furent connus des Persans vers 650. Vers le vine siècle, la ville de Samarcande approvisionnait de papier l'Islam. Les Arabes, s'étant emparés de cette ville, y perfectionnèrent la fabrication en utilisant les procédés chinois; on ne tarda pas à employer les chiffons. L'industrie du papier fut ensuite transportée à Bagdad, puis à Damas. Au xie siècle, le papier était si commun au Caire que les marchands des bazars s'en servaient pour envelopper leurs marchandises (1). Il n'arriva en

<sup>(1)</sup> Encyclopédie du XIXc siècle.

Espagne que vers le x<sup>e</sup> siècle; au xm<sup>e</sup>, il s'établit des fabriques à Native (San Felipe, province de Valence). En France, on fabriquait du papier à la fin du xm<sup>e</sup> siècle, m is ce ne fut qu'à dater de l'invention de l'imprimerie que son industrie prit son essor moderne.

Ces simples données sur quelques aspects de l'industrie arabe suffisent à nous faire pressentir la culture scientifique qui l'accompagne. Dans tous les grands états modernes, le développement de l'industrie chimique est, comme par une loi naturelle, au niveau des efforts que fait cette même nation dans l'ordre scientifique. Combien cet appui fécond de la pratique par la science ne devait-il pas être plus effectif à un moment où la science expérimentale était avant tout un ensemble de recettes!

Nous ne chercherons pas à faire un résumé complet de ces procédés, ni à donner une idée des travaux de tous les chimistes qui illustrèrent l'École arabe. Nous passerons sous silence l'œuvre de Rhasès (860-940), médecin en chef de l'hôpital de Bagdad, auteur de Liber perfecti magisterii Rhasti; Avicenne (980-1036) le prince des médecins, auquel on attribue un traité d'Alchimie, Averroës (Ibn-Roschd, 1120-1198), cette grande figure de l'histoire de la philosophie et des sciences, pour nous arrêter seulement à Geber, Yeber, Djafar ou Giaber, le plus grand des chimistes de l'Islam et de tous ceux qui ont précédé la Renaissance.

On le fait vivre vers le milieu du vine siècle. Koufa et Haran en Mésopotamie, Thus dans le Khorasan se disputent l'honneur de lui avoir donné le jour. Certains le considèrent comme un Grec converti à l'islamisme (1). On ne lui attribue pas moins de cinq cents Ouvrages sur la science hermétique; c'est assez dire que cette figure de l'Histoire est plutôt une personnification qu'une personnalité. Le principal est intitulé: Summa collectionis complementi secretorum naturæ (2); il est généra-

<sup>(1)</sup> F. Hoeffer, *Histoire de la Chimie*, 2º édition, t. I. p. 326. Paris, Didot, 1866; 2 vol.

<sup>4)</sup> Manuscrit nº 6514 (xivº siècle) de la Bibliothèque nationale, à peu près identique avec celui du Vatican qui fut imprimé à Rome vers 1490

lement connu sous le titre de Summa perfectionis magistérii (1).

- e Pour aborder l'étude de la Chimie avec succès, il faut, dit-il, être avant tout sain d'esprit et sain de corps. Celui qui se laisse égarer par son imagination, par sa vanité ou les vices qui l'accompagnent, est aussi incapable de se livrer aux opérations de notre art que celui qui est aveugle ou manchot. Seulement les défauts physiques sautent plus aux yeux que les imperfections morales.
- De la patience la plus grande et la sagacité la plus profonde sont également nécessaires. Quand nous avons commencé une expérience difficile, et qui ne répond pas d'abord à notre attente, il faut avoir le courage d'aller jusqu'au bout; il ne faut jamais s'arrêter à mi-chemin; car un œuvre tronqué, loin d'être utile, nuit au progrès de la science.

Après ces quelques mots bien sentis de morale chimique, signalons que :

- « Il y a des gens qui font des expériences pour fixer les esprits (gaz) sur les métaux; mais, comme ils ne savent pas bien disposer leurs expériences, ces esprits, et souvent même les corps, leur échappent par l'action du feu.
- Si vous voulez, à fils de la doctrine, faire éprouver aux corps des changements divers, ce n'est qu'à l'aide des gaz que vous y parviendrez (per spiritus ipsos fieri necesse est). Lorsque ces gaz se fixent sur les corps, ils perdent leur forme et leur nature; ils ne sont plus ce qu'ils étaient. Lorsqu'on opère la séparation, voici ce qui arrive : ou les gaz s'échapperont seuls, et les corps

à 1520 (Impressum Romæ, per Marcellum Silber: in-12). Cette édition fut réimprimée à Dantzig en 1682 sous le titre: Summa perfectionis magisterii in sua natura libri IV, cum additione ejusdem Gebri reliquorum tractatuum, nec non Avicennæ, Merlini et aliorum opusculorum similis argumenti, in-8° et reproduite dans la Bibliothèque de Manget, 1. I. et dans le Gynæceum chimicum, vol. I; Lugd., 1679, in-8°. Salmon a traduit en français la Somme de perfection, insérée dans la bibliothèque des philosophes chimiques, Paris, 1672 et 1678; 2 vol. in-12 (d'après F. Hoefen, Ibid., p. 328).

<sup>(1)</sup> Magisterium signifie l'œuvre du maître-

où ils étaient fixés restent; ou les gaz et les corps s'échapperont tous les deux à la fois. »

Dans la traduction qu'il nous donne de ce passage, Hoefer (¹) emploie, non sans quelques restrictions, le terme « gaz » qui ne doit être introduit dans la science que par Van Helmont, et, si cette assimilation était tout à fait établie, Geber mériterait sans doute d'être appelé le Nestor de la chimie pneumatique, de même que Black a pu être regardé comme le précurseur de la révolution chimique de Lavoisier.

La description des principales substances que nous qualifions aujourd'hui d'éléments nous donnera, toujours d'après le mème Ouvrage, une bonne idée de la manière d'identifier les corps à cette époque, et surtout de la méthode d'observation, excellente en plus d'un point.

- "Soufre. "Le soufre est une substance homogène, et d'une très forte composition. Quoique ce soit une matière grasse, on ne peut pas lui enlever son huile par la distillation. On ne le calcine qu'avec perte. Il est volatil comme un esprit. Tout métal qui est calciné avec le soufre augmente de son poids d'une manière palpable. Tous les métaux peuvent être combinés avec ce corps, excepté f'or, qui se combine difficilement avec lui. Le mercure produit avec le soufre, par voie de sublimation, l'uzufur ou cinabre. Le soufre noircit en général les métaux. Il ue transforme pas le mercure en or ni en argent, comme se le sont imaginé quelques philosophes.
- et d'une nature analogue à celle du soufre. Il est fixé par les métaux comme le soufre, et on le retire, comme ce dernier, de la calcination des minerais.
- \* Mercure. Le mercure se rencontre dans les entrailles de la terre. Il n'adhère pas aux surfaces, sur lesquelles il coule vivement. Les métaux auxquels il adhère le mieux sont le plomb, l'étain et l'or; il s'amalgame également avec l'argent.

<sup>(1)</sup> F. Holaur, Histoire de la Chimi , t. I, p. 330-331.

et très difficilement avec le cuivre. Quant au fer, il n'y adhère que par un artifice qui est un grand secret de l'art. Tous les métaux nagent sur le mercure, excepté l'or qui y tombe au fond. Le mercure sert principalement dans l'application de l'or pour la dorure.

- » Or. L'or est un corps métallique d'un jaune citron, très pesant, brillant, extensible sous le marteau, malléable, et à l'épreuve de la coupellation (cineritium), du grillage et de la calcination avec le charbon. L'or est soluble; sa teinture est rouge et rajeunit le corps. On le broie facilement avec du mercure et du plomb. On ne parvient qu'avec la plus grande peine à y fixer les esprits; c'est là un des grands secrets de l'art, qui échappe à celui qui a la tête dure (duræ ceroicis).
- » Argent. Ce métal est d'un blanc pur, sonore, malléable, fusible, et résistant à l'épreuve de la coupellation (cineritium). Allié avec l'or, la coupellation ne l'en sépare pas: il faut un artifice pour l'en séparer. Exposé au contact des vapeurs acides et du sel ammoniac, il prend une belle couleur violette. Son minerai n'est pas aussi pur que celui de l'or, car il est ordinairement mêlé de beaucoup d'autres substances.
- · Plomb. Le plomb est un métal d'un blanc livide et terne, lourd, non sonore, mou, extensible sous le marteau, et facile à fondre. Exposé à la vapeur du vinaigre, il fournit la céruse, et donne, par le grillage, le minium. Quoique le plomb ne ressemble guère à l'argent, nous le transformons cependant, par notre artifice, facilement en argent. Il ne conserve pas son poids pendant la calcination (¹); il acquiert un surcroît de poids pendant cette opération. Le plomb est employé dans l'épreuve du cineritium.
- Etain. L'étain est un corps métallique, d'un blanc impur, peu sonore, mou, malléable, très facile à fondre, et rendant un bruit particulier quand on le ploie. Il ne supporte pas

<sup>(!)</sup> Moefer signale que quelques manuscrits donnent ici transmutatione au lieu de calcinatione.

l'épreuve du cineritium. Il augmente en poids pendant l'opération (magisterium). Il s'allie avec l'or et l'argent.

- » Cuivre. Le cuivre est un métal de couleur rouge, malléable et fusible. Il ne supporte pas l'épreuve du cineritium. La tutie se combine facilement avec le cuivre et lui communique une couleur jaune citron. Le cuivre s'altère à l'air et au contact des acides.
- » Fer. Le fer est un métal d'un blanc livide, très difficile à fondre, malléable et très sonore. Il est difficile et dur à manipuler (duræ tractationis), à cause de la difficulté qu'on éprouve à le faire fondre. Aucun des métaux difficiles à fondre n'est propre à l'œuvre de la transmutation. »

Les manipulations décrites dans la Somme de Geber comportent notamment la distillation, la calcination, la solution, la coupellation; faisons une mention spéciale de la coagulation. On entend par là toute opération qui a pour effet de provoquer une solidification : évaporation des solutions, action du soufre sur le mercure, action de la chaleur sur ce même métal. « Cette dernière expérience se fait dans un vase de verre à long col, dont l'orifice reste ouvert pendant tout le temps qu'on chauffe afin que toute l'humidité puisse s'échapper. » L'observation est instructive bien que, comme on le voit, le mercure, dans l'opinion de Geber, perde quelque chose en se transformant en précipité per se.

Mais la plus grande découverte que l'on reporte à peu près à la période arabe est sans contredit celle des acides minéraux. Geber en parle dans un écrit intitulé : De Alchimia (1) dont l'authenticité a été toutefois contestée. Citons notamment la préparation de l'eau-forte et de l'eau régale :

« Prenez une livre de vitriol de Chypre, une livre et demie de salpêtre, et un quart d'alun de Jameni; soumettez le tout à la distillation, pour en retirer une liqueur qui a une grande force dissolvante. Cette force est encore augmentée lorsqu'on

<sup>4)</sup> Alchimiae Geberi lib. excud. Jo Petreius Nurembergensis; Bern., 1545.

y ajoute un quart de sel ammoniae; car alors cette liqueur dissout l'or, l'argent et le soufre » (1).

La solution des métaux, les changements surprenants qui accompagnent ce phénomène, la précipitation des métaux de leurs solutions, tous ces faits, bien que connus des Orientaux depuis des siècles, ont augmenté considérablement d'importance par la découverte des acides minéraux. On conçoit qu'ils aient exercé un grand empire sur l'imagination des chimistes du moyen àge, et ravivé l'espoir que les chimistes avaient dès longtemps conçu de préparer de toutes pièces les métaux précieux.

On s'était heurté à une impossibilité matérielle. Geber nous l'explique (²) : « Il nous est aussi impossible de transformer les métaux les uns dans les autres, qu'il nous est impossible de changer un bœuf en une chèvre. Car, si la nature doit employer des milliers d'années pour faire les métaux, pouvons-nous prétendre à en faire autant, nous qui vivons rarement au delà de cent ans ?

» La température élevée que nous faisons agir sur les corps peut, il est vrai, produire quelquefois, dans un court intervalle, ce que la nature met des années à engendrer; mais ce n'est encore là qu'un bien faible avantage.

» Qui sait quelle est l'influence des astres sur les métaux. influence qu'il nous est impossible d'imiter?

» Malgré les obstacles, il ne faut pas se laisser décourager; d'ailleurs, beaucoup de ces obstacles existent dans l'esprit des sophistes plutôt que dans la nature elle-même.

» L'art ne peut pas imiter la nature en toute chose; mais il peut et doit l'imiter autant que ses limites le lui permettent (3). »

<sup>(1)</sup> D'après Hoefer, loc. cit., t. I, p. 339.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 33e.

<sup>(3)</sup> Ces déclarations de Geber ne nous paraissent pas concorder avec les constatations qu'il nous a faites à l'article *plomb*. Cette discordance n'estelle pas de nature à faire douter de l'homogénéité des écrits qu'on lui attribue? Hoefer cite (p. 327) des manuscrits arabes appartenant à la Bibliothèque de Leyde et qui n'étaient pas mis au jour en 1866.

C'est précisément pour augmenter ce pouvoir que les alchimistes successeurs de Geber vont se mettre à la recherche de la pierre philosophale. C'est elle qui doit leur dévoiler le secret de la nature. Ne leur demandons pas d'ailleurs si c'est une pierre ou un secret : il leur serait peut-être bien dissicile de préciser leur objet.

Mais que vaut l'argent, que vaut la pierre philosophale sans la santé? Si l'on espérait arriver si commodément à la fortune, pourquoi n'aurait-on pas pu mettre la main en même temps sur l'élixir philosophal, et trouver ainsi la fontaine de Jouvence dans un laboratoire, sans avoir besoin de projeter de lointaines expéditions?

Eh! pourquoi s'arrêter en si bonne voie? Il n'en coûtait pas plus d'ailleurs de rechercher en même temps l'âme du monde qui devait assurer à son détenteur le bonheur, et le mettre en relation avec les esprits.

Pour l'instant, retenons seulement la profession de foi de Geber; elle est celle d'un expérimentateur. Mais tout le monde ne le suivra pas, et nous verrons, à la fin du paragraphe suivant, Jean de Meun, au xiv<sup>e</sup> siècle, exercer encore sa verve contre ceux que hantent les trois rêves que nous venons de signaler.

Si tel est très succinctement l'état de la Chimie dans l'Islam, il n'est pas sans intérêt de se demander ce que la race même des Arabes a apporté de personnel dans cette brillante civilisation. Les avis des historiens sont assez partagés sur ce point.

Le Bon (¹) considère les Arabes comme les initiateurs de la philosophie expérimentale. Il rappelle les mots de Humboldt : «les Arabes s'élevèrent à un degré presqu'inconnu des anciens». Il cite dans le même sens l'opinion de Sedillot.

En ce qui concerne la Chimie, « on ne peut citer aucun expérimentateur chez les Grecs, alors qu'on les compte par centaines chez les Arabes ».

<sup>(1)</sup> La civilisation des Arabes, p. 468.

Nous savons que les Grecs eux-mêmes avaient puisé à la source de l'Orient. Et si Dante, dans son Enfer (¹), place Avicenne et Averroès à la suite des philosophes et des savants les plus célèbres de la Grèce, cela ne signifie pas nécessairement qu'ils aient été des initiateurs.

Renan a apporté dans cette discussion un avis qui fait autorité. « La philosophie, chez les Sémites, n'a jamais été qu'un emprunt purement extérieur et sans fécondité, une imitation de la philosophie grecque ». (2). Le même savant, dans une conférence intitulée: L'Islamisme et la Science (3), a développé cette thèse que, par sa doctrine même, l'islamisme, non seulement n'est pas favorable, mais se trouve opposé à tout progrès scientifique ou philosophique. L'Arabe nomade, le plus littéraire des hommes, est le moins porté au mysticisme et à la philosophie. Tant que l'Islam fut entre les mains de la race arabe, c'est-à-dire sous les quatre premiers califes et sous les Omeyades, le mouvement intellectuel fut nul. Vers 750, la Perse prit le dessus, toute pleine encore d'une des plus brillantes civilisations que l'Orient ait connues; la philosophie, chassée de Constantinople, était venue s'v réfugier; son essor, arrêté au début par l'Islam, reprit à l'avènement des Abbasides; un ralentissement de la rigueur orthodoxe se produisit en même temps que le mouvement philosophique et scientifique. Pour Renan, la civilisation dite arabe est en réalité gréco-sassanide. Averroès et Avicenne écrivent l'arabe, mais ils sont aussi peu de l'Arabie que Roger Bacon, Albert le Grand, François Bacon et Spinoza du Latium.

Cette thèse a un grand intérêt pour l'histoire de la Chimie, elle cadre parfaitement d'ailleurs avec les données que nous avons réunies précédemment et qui nous ont fait considérer plus d'une fois l'Orient comme initiateur des sciences expérimentales. Elle pourrait bien confirmer les doutes que nous avons émis sur l'originalité de l'œuvre de Geber, et permettrait

<sup>(1)</sup> Chant quatrième.

<sup>(2)</sup> E. RENAN, Averroès et l'Averroisme, p. VIII.

<sup>(3)</sup> En 1833, Paris, Calmann-Lévy.

de supposer que celui qui reste la première grande figure de notre histoire a puisé peut-être un grand nombre de ses expériences à la source féconde des grands anonymes qui fondèrent les sciences chimiques en Orient.

### II. - Les docteurs de l'Occident.

Quinze siècles d'incubation devaient être nécessaires à la civilisation chrétienne naissante pour arriver au prélude de la science moderne. Comment s'en étonner? Parmi les éléments qui contribuèrent à sa formation, les historiens ne nous signalent que la papauté, l'influence des barbares et les traditions romaines. Il est évident qu'aucun de ces éléments primitifs ne nous apportait les vraies bases de la science expérimentale, et que nous devrons chercher ailleurs la trace d'une influence de cet ordre.

Le christianisme s'était assimilé la culture esthétique de l'antiquité. L'œuvre de Saint Augustin, par exemple, est latine de langue et d'esprit (¹). En Italie, tandis que le pays est aux mains des Lombards, la papauté seule fait survivre le souvenir de l'antique grandeur de Rome. Les lettres se réfugient sous l'aile de l'Eglise; les cloîtres seuls les cultivent. L'Irlande fut surtout féconde. Saint Patrice y avait introduit le christianisme vers 430; les couvents s'y étaient multipliés. De là, vers le vi<sup>e</sup> siècle, les moines irlandais avaient rayonné : Luxueil, Saint-Galles, Bobbio furent, pour les siècles suivants, autant de sanctuaires de la culture intellectuelle (²).

On sait avec quelle ardeur et quelle élévation Charlemagne encouragea ce développement d'ailleurs tout littéraire, et combien il fut secondé dans cette tâche par son ministre ès littérature, le moine irlandais Alcuin. Mais on sait aussi que les efforts du grand empereur ne firent guère école chez ses successeurs. La cour se désintéressa des lettres qui restèrent confinées dans les cloîtres.

<sup>(4)</sup> Ebeur, Histoire de la littérature du moyen âge en Occident. Paris, 1883.

<sup>(2) 1</sup>bid.

D'ailleurs les écoles monastiques et capitulaires jouissent d'une étonnante prospérité. Elles se disputent les maîtres renommés, et sont peuplées d'élèves de toutes les nations (1). Le programme est celui que Saint Augustin avait cherché à appliquer (2); il est partout le même. On enseigne le trivium (grammaire, rhétorique, dialectique), le quadrivium (arithmétique, géométrie, astronomie, musique), et, au-dessus de ces « sept arts », la philosophie; au delà commence l'œuvre de Dieu.

On chercherait en vain dans tout cela un souci expérimental. Les moines avaient pu transmettre les livres, mais non pas les métiers et encore moins les épreuves dont la science expérimentale se nourrit. Tous leurs dépôts, ils les tenaient de l'antiquité classique qui manquait elle-même de vie expérimentale. Et encore, les traditions de Rome et d'Athènes ne s'étaient perpétuées dans les monastères qu'en subissant d'étranges modifications. La science, dit un historien, s'était conservée comme ces fruits, que l'on peut, il est vrai, préserver de la décomposition, mais en les privant de leur saveur et de leur parfum.

Tout était à refaire. C'est l'Orient, ce sont les infidèles que la chrétienté avait à combattre qui allaient lui apporter les ferments d'un nouveau mouvement d'art, d'une nouvelle direction philosophique, évoquant lentement le souci fécond de la science expérimentale.

« Or pouvez savoir que moult regardèrent Constantinople ceux qui oncques mais ne l'avaient vue; qu'ils ne pouvaient croire que si riche ville put être dans le monde, comme ils virent ces hauts murs et ces riches tours dont elle était close tout entour à la ronde, et ces riches palais et ces hautes églises, dont il y avait tant que nul ne pouvait croire, s'il ne les vit à l'œil, et le long et le large de la ville qui de toutes les autres était souveraine. Et sachez qu'il n'y eut si hardi que sa chair ne frémit, et ce ne fut une merveille, que oncques si grande affaire ne fut entreprise de nulle gent, depuis que le monde fut créé. » (Villehardouin, 1203.)

<sup>(1)</sup> LAVISSE et RAMBAUD, Histoire générale, t. I, p. 548.

<sup>2</sup> E. Male, L'art religieux du XIIIe siècle, p. 102. Paris, 1898.

Aux premiers siècles de notre ère, toutes les richesses du monde civilisé s'étaient concentrées dans les principales villes de l'Orient. Alexandrie, Jérusalem, Antioche, Constantinople, Constantin, en transférant à Byzance le siège de l'empire, n'avait fait que consacrer la prééminence de l'Orient sur l'Occident.

L'Orient est, au point de vue chrétien, le théâtre des principales hérésies, mais c'est aussi la terre privilégiée de la science religieuse. L'art y est chez lui; les villes se peuplent de basiliques somptueuses. L'Orient apparaît à l'Europe comme une sorte de terre promise; les pélerinages ne cessent de converger vers lui. D'autre part, les Syrieus, qui avaient conservé les traditions de Sydon et de Tyr, pénètrent de leur côté en Europe, et y établissent de nombreux comptoirs (¹).

Le protectorat franc, établi par Charlemagne sur la Terre-Sainte, passa aux Byzantins après la persécution d'Hakem (1009). Mais, le schisme d'Orient ayant déterminé la rupture avec l'Occident (1054), les pélerinages durent prendre le caractère d'expéditions.

A la fin du x1º siècle, les Turcs s'étant emparés de Jérusalem, Antioche et Smyrne, l'empire d'Orient était menacé. Grégoire VII vit tout l'intérêt qu'il avait à soutenir l'Église grecque; il répandit l'idée d'une guerre sainte (²).

Nul événement mieux que les Croisades n'était capable de provoquer l'interpénétration de l'Orient et de l'Occident. La création du royaume de Jérusalem la favorisa encore.

Cependant l'échec des croisades militaires avait engagé la chrétienté dans la voie des missions, source non moins féconde d'influences. Il se fait que l'un des propagandistes les plus enflammés de cette cause est Raymond Lulle, « le docteur illuminé » (1235-1314), qui a un nom dans la Chimie du moyen âge.

Si l'on voulait pénétrer le caractère de cette Chimie, on devrait tout d'abord s'interdire, ce nous semble, de la regarder comme nous vovons la science moderne. Ce sont deux choses différentes;

<sup>(4)</sup> L. Bu'шин, L'Eglise et l'Orient au moyen ège : Les Croisades, Paris, Lecoffre, 1907.

<sup>12,</sup> Ibid., p. 51.

il n'y a pas plus de ressemblance entre la Chimie du moyen âge et la nôtre, qu'entre la science moderne et la philosophie grecque. Le point de départ et l'objectif sont, de part et d'autre, en contradiction. Pour juger la Chimie des xine et xive siècles, nous n'avons d'autres ressources que de prendre un aperçu de l'esprit de cette époque, et les historiens d'art nous donnent des leçons très instructives dans cette direction.

Selon le mot heureux de Victor Hugo, la cathédrale est un livre. On a cru longtemps que l'ouvrier sculpteur avait exercé, dans les monuments qui sont l'orgueil de l'art français, son originalité, voire même son esprit révolutionnaire. Cette thèse, qui avait séduit Victor Hugo, et qui a compté parmi ses défenseurs Viollet-le-Duc, paraît aujourd'hui définitivement abandonnée (1). Le moven âge eut la passion de l'ordre; son art est à la fois une écriture, une arithmétique, une symbolique. Il est sous la direction des érudits du Chapitre. Les cathédrales sont la cristallisation lapidaire des sommes encyclopédiques (2); on n'y glorifie pas seulement la religion et ses représentants, mais aussi la science et le travail. Tous les artistes qui y collaborèrent furent les interprètes dociles d'une grande pensée, qu'ils mirent tout leur génie à bien comprendre; l'Église n'abandonna guère à leur fantaisie que les parties de pure décoration. Mais là. leur puissance créatrice se déploie librement : pour orner la maison de Dieu, ils lui tressent une couronne de toutes les choses vivantes. Les plantes, les animaux, toutes ces belles créatures qui éveillent la curiosité et la tendresse dans l'âme de l'enfant et du peuple, naissent sous leurs doigts. Par eux, la cathédrale est devenue un être vivant, un arbre gigantesque plein d'oiseaux et de fleurs. Elle ressemble moins à une œuvre des hommes qu'à une œuvre de la nature (3). »

Mais, de tous les caractères de cet art, celui qui doit le plus nous frapper, à cause de ses attaches avec la Chimie de l'époque, c'est son expression symbolique. Pour ne parler que des nombres

<sup>(1)</sup> E. Male, L'Art religieur du XIIIº siècle en France. Paris 1898.

<sup>(2)</sup> A. Michel, Histoire de l'Art, t. II, Paris, 1906.

<sup>(3)</sup> E. Male, loc. cit., p. 499.

Saint Augustin les considère comme des pensées de Dieu (¹). La sagesse divine, dit-il, se reconnaît aux nombres imprimés en toute chose. La science des nombres est la science même de l'Univers.

Jésus a voulu que ses apôtres fussent au nombre de douze. C'est le produit de trois par quatre; or, trois est le chiffre de la Trinité, ainsi que de l'âme qui est faite à son image. Quatre est le chiffre des éléments et le symbole des choses matérielles. Multiplier trois par quatre, c'est pénétrer d'esprit la matière, annoncer au monde les vérités de la foi par les douze apôtres. Les nombres quatre et trois donnent sept, le chissre humain par excellence : la vie humaine a sept âges; à chacun des âges est attachée la pratique d'une des sept vertus; nous obtenons la grâce nécessaire en adressant à Dieu les sept demandes du Pater noster. Les sept sacrements nous soutiennent dans la pratique des sept vertus, et nous empêchent de succomber aux sept péchés capitaux. Le nombre sept exprime aussi le rapport harmonieux de l'homme à l'univers. Les sept planètes gouvernent la destinée humaine. En créant le monde en sept jours, Dieu a voulu nous donner la clef de tant de mystères. Les sept tons de la musique grégorienne sont, en dernière analyse, l'expression sensible de l'ordre universel (2).

Est-il surprenant de voir ces préoccupations pénétrer la science médiévale? Ecoutons plutôt Arnauld de Villeneuve (1240-1319) nous dire ce qu'est la pierre philosophale :

« Je te dirai, mon fils, ce que c'est que la pierre philosophale. Le soleil, la lune, l'agate, sont des pierres. Mais nos pierres à nous sont mortes sous la terre : elles n'opèrent peint par elles-mèmes; il faut que l'industrie des hommes s'en mèle, pour que l'on parvienne à en faire de l'or ou de l'argent véritable. Notre pierre philosophale est naturelle : d'abord, elle agit comme la nature; ensuite Hermès, le père des philosophes, auquel seul il faut croire, l'appelle naturelle; enfin, la matière dont elle se compose se rencontre dans la nature.

<sup>(4)</sup> E. MALE, loc. cit., p. 12.

<sup>(\*)</sup> Ibid., p. 14, 15.

Tout ce qui se trouve autour du disque de la lune comprend les quatre éléments. Notre pierre se compose de ces mêmes éléments, dont les uns sont secs et froids, les autres humides et chauds. Rappelle-toi qu'il y a sept planètes. Le mercure est froid et humide, à cause de la lune: il est chaud et sec, à cause du soleil. C'est pourquoi il tient tout à la fois de la nature de l'eau, de la terre, de l'air et du feu. Sois attentif, mon fils, écoute les paroles des philosophes, et tu auras tout le secret du magistère.

Mais l'obscurité voulue de leur langage est encore une forme du symbolisme auquel est vouée la Chimie de cette époque. Ecoutons encore Arnauld de Villeneuve :

« Sache, mon fils, que, dans ce chapitre, je vais t'apprendre la préparation de la pierre philosophale : ce secret ne vient pas de moi; je le tiens en partie de mon frère et d'un certain moine allemand. Je te dirai d'abord que le Père, le Fils et le Saint-Esprit sont trois en une seule personne. Comme le monde a été perdu par la femme, il faut aussi qu'il soit régénéré par elle. C'est pourquoi, prends la mère, place-la avec ses huit fils dans un lit; surveille-la; et qu'elle fasse rigoureusement pénitence, jusqu'à ce qu'elle soit lavée de tous ses péchés. Alors elle mettra au monde un Fils qui prèchera : des signes ont apparu au soleil et à la lune. Saisis ce Fils, et châtie-le, afin que l'orgueil ne le perde pas. Cela fait, replace-le sur son lit; et lorsque tu lui verras reprendre ses sens, tu le saisiras de nouveau, pour le plonger tout nu dans l'eau froide. Puis remets-le encore une fois sur son lit; et lorsqu'il aura repris ses sens, tu le saisiras de nouveau pour le donner à crucifier aux Juifs. Le soleil étant ainsi crucifié, on ne verra point la lune : le rideau du temple se déchirera, et il y aura un grand tremblement de terre: Alors il sera temps d'employer un grand feu; et l'on verra s'élever un esprit sur lequel beaucoup de monde s'est trompé (1). »

Notons que l'or des alchimistes n'est pas toujours regardé par eux comme étant de l'or véritable. « Car, dit Albert le Grand, il ne réjouit pas le cœur de l'homme, il ne guérit pas

<sup>(1)</sup> F. Hoefer, Histoire de la Chimie, Paris, 1866; 2 vol.

la lèpre, et il irrite les plaies, toutes choses que ne fait pas l'or ordinaire (1). » Quant à Arnauld de Villeneuve, il était peut-être sincère, mais quelqu'un qui ne l'était certainement pas, c'était le célèbre Nicolas Flamel qui prétendait « avoir coupé les ailes au mercure et osté sa volatilité et le 17 janvier 1382 à midi avoir transformé une demie-livre de mercure en pur argent meilleur que celui de la minière ». Nicolas Flamel paraît avoir été un simple malin, qui donna cette explication à la fortune subite qu'il avait acquise par ses relations avec les Juifs, très persécutés à cette époque, et dont il aurait été l'agent.

Mais comment, de ces élucubrations chimériques, dégager la science véritable? On fera peut-être un jour pour la Chimie du XIII<sup>e</sup> siècle ce que les archéologues ont fait pour les cathédrales. Au lieu de la juger absurde, on apprendra alors à la regarder comme logique, mais fausse; on retrouvera la source de toutes ces erreurs dans l'antiquité qui prétendait se passer des révélations de la nature, et fonder la science sur une harmonie préétablie dans l'imagination des philosophes.

Plus cette science avait progressé, plus elle s'était éloignée de la réalité. Voyons maintenant comment les faits allaient peu à peu reprendre leurs droits.

Devant les écoles capitulaires s'était levée, sous l'impulsion d'un esprit nouveau, une force nouvelle, l'Université.

Au x<sup>e</sup> siècle déjà, une légère lueur avait brillé du côté de Salerne. Les bénédictins y avaient fondé une école célèbre dans l'histoire de la Médecine. En 1119, Bologne voit naître la première université de l'Occident: on y enseigne le droit. Puis vient Montpellier en 1189; son enseignement est médical. Paris, la «nouvelle Athènes», la «Cité des Lettres» ne pouvait rester indifférent à ce mouvement. Une université y était née à l'ombre des tours de Notre-Dame, munic en 1200 de lettres patentes par Philippe-Auguste; elle s'était affranchie ensuite du joug du Chapitre, et transportée en 1225 sur la rive gauche de la Seine au « quartier latin » (²).

C. F. HOLFER, loc. cit. 1, 1, 9, 386.

<sup>(2)</sup> LAVISSE et RAMBAUD, Histoire générale.

Cette rupture entre les Écoles capitulaires et l'Université nous indique bien qu'il régnait dans celle-ci un esprit nouveau. L'Université, avec son nom un peu prétentieux qui rappelle les sommes encyclopédiques, représente la science du moyen âge, comme les Académies doivent incarner plus tard l'esprit de la Renaissance scientifique. Un esprit nouveau ne peut s'épanouir dans un organisme vieilli.

On cite, comme l'un des initiateurs de ce mouvement, Abailard (1072-1142); on a établi un intéressant parallèle entre lui et Descartes, le fondateur de la philosophie expérimentale en France. L'un représenterait l'Université; l'autre l'Académie.

Avec Abailard s'ouvre l'ère de la dialectique (1). On ne veut plus de traditions, tout au moins sur certains points. Tout ce qui est raisonnable doit être raisonné. La science expérimentale n'est pas encore née, mais on raisonne; on raisonne sur des principes, sur des entités, et l'on ne pouvait bien longtemps se préserver du péril qui était le dialectique pure. On est nominaliste ou réaliste, et sans voir toujours le fond de ces deux thèses philosophiques, on se querelle sur des mots. Mieux que cela, on vit surgir des personnages comme Adam du Petit-Pont (mort en 1180), qui, fiers de leur habileté à l'escrime de l'argumentation, affectèrent un langage subtil, incompréhensible pour les profanes. Ces tendances n'avaient eu que trop de crédit, et ne devaient encore trouver que trop d'adeptes parmi les alchimistes.

La science du XIII<sup>e</sup> siècle rencontre un autre écueil. Elle crée, il est vrai, la méthode philosophique à côté de la méthode théologique, mais, comme elle n'a aucune attache avec l'expérience, elle va trop vite; on fait d'un coup la science tout entière; on écrit les «sommes» du savoir humain, et ceux qui composent ces encyclopédies nous sont représentés avec une auréole de gloire. C'est Albert le Grand (1193-1280) (²); c'est le docteur

<sup>(1)</sup> Abailard. Sic et non, recueil d'autorités discordantes pour et contre. C'est l'un des Ouvrages les plus célèbres en ce genre.

<sup>(2)</sup> La dialectique avait une telle vogue à cette époque, que plus de cinq mille auditeurs se pressaient aux leçons d'Abailard (Franck, Diction-

angélique (Saint Thomas d'Aquin, 1225-1274); c'est le docteur illuminé (Raymond Lulle, 1235-1314); c'est enfin Roger Bacon (1214-1294) surnommé le docteur admirable. Admirable, en effet, par sa vie d'abnégation, admirable par les tendances de son esprit, admirable par son attachement à la vérité, autant que par les persécutions qu'il a subies à cause d'elle.

Né dans le comté de Sommerset, il vient jeune à Paris pour acquérir le titre de docteur. « Mystiques, péripatéticiens, panthéistes, averroistes et sceptiques s'agitaient autour des chaires de l'Université et des ordres mendiants. Au lieu de prendre parti au milieu de ces débats, Roger Bacon, fuvant une agitation qu'il jugeait stérile, choisit pour maître, non pas un de ces philosophes dont l'histoire a conservé le nom, mais un personnage obscur dont lui-même nous a fait connaître l'intéressante figure (1). C'est un solitaire, nous dit-il, qui redoute la foule et les discussions et se dérobe à la gloire: il a horreur des querelles de mots et une grande aversion pour la métaphysique; pendant qu'on discute brillamment sur l'universel, il passe sa vie dans son laboratoire à fondre les métaux, à manipuler les corps, à inventer les instruments utiles à la guerre, à l'agriculture, aux métiers des artisans. Il n'est pas ignorant pourtant; il a des ouvrages grees, arabes, hébreux, chaldéens; il cultive l'alchimie, les mathématiques, l'optique, la médecine; il apprend à se servir de ses mains autant que de son intelligence » (2).

Roger Bacon a puisé dans ses leçons la sagesse; et s'il est vrai de dire que, comme philosophe, c'est un homme de la Renaissance né dans la scolastique (3), combien ce jugement ne se conforme-t-il pas par le sens expérimental du docteur admirable?

naire des sciences philosophiques, p. 1). On raconte que le nom de la place Maubert (maître Albert) à Paris viendrait de ce qu'elle aurait servi d'amphithéâtre au grand Albert, les locaux destinés à ses leçons ne pouvant contenir la foule.

<sup>(1)</sup> Maître Pierre (Pierre de Mahariscourt). Picavet, Philosophies médiévates, p. 202. Paris, 1907.

<sup>(°)</sup> А. Franck, Dictionnaire des sciences philosophiques.

<sup>(3)</sup> *Ibid*.

Ces qualités sont connexes chez lui de son culte pour les philosophes arabes. Il déclare que « les latins n'ont jamais rien produit d'excellent, qu'il n'y a eu dans le monde que trois civilisations fécondes, celles des Hébreux, des Grecs et des Arabes » (¹).

Il est évident d'ailleurs que nous ne devons pas nous attendre à enregistrer, sous le nom de Roger Bacon, une grande découverte chimique. Il y a seulement à accuser une tendance; les résultats expérimentaux ne se produiront que quelques générations plus tard. La volonté de substituer l'expérience à l'autorité d'Aristote serait déjà un grand pas. « Il s'entoure de jeunes gens qu'il se fait un devoir d'instruire, et qui, à leur tour, l'aident dans ses recherches expérimentales. Il dépense en 20 ans plus de 2000 livres sterling (50 000 fr), somme énorme pour l'époque (²) ».

« Ce qu'on sait moins, nous dit M. F. Picavet (3), c'est que le xiii siècle marque une époque importante dans l'histoire des sciences expérimentales, que Roger Bacon n'est pas une apparition isolée ou une exception. D'abord il y a toute une école d'alchimistes qui font les expériences indiquées par les anciens et en imaginent de nouvelles : « J'ai répété cette opérantion dans le fourneau des fabricants de verre, dit Johannes dans le Liber sacerdotum... et cela s'est passé à Ferrare. » Il semble bien que cette confrérie alchimique ait eu son siège dans la Haute-Italie, d'où était originaire d'ailleurs le célèbre traducteur Gérard de Crémone. Certains Ouvrages où ils sont mentionnés, rappellent les mémoires ou les traités actuels de Chimie, qui rapportent à chaque individu sa doctrine ou son procédé ».

L'important serait de distinguer dans ces expériences ce qu'il y a d'original. En attendant des données précises (1), nous les

<sup>(1)</sup> A. Franck, loc. cit.

<sup>(2)</sup> F. Hoefer, loc. cit., p. 391.

<sup>(3)</sup> Esquisse d'une histoire des philosophes médiévales, 2° édition, p. 207. Paris, Alcan; 1907.

<sup>(\*)</sup> Voici ce que dit M. F. Picavet au sujet des techniques d'art (*Ibid.*, p. 207) : « On sait que les pratiques techniques atteignirent une grande perfection et, pour une large part, contribuèrent à rendre incomparable

considérerons comme des répliques de la science arabe, et nous nous contenterons d'avoir attiré l'attention sur la tendance de Roger Bacon, laissant à des études ultérieures le soin d'exposer les détails de sa technique.

Cette tendance s'accuse d'ailleurs dans la littérature, où commence à se faire sentir un léger souffle de scepticisme. Le roman de la rose a changé de ton; vers la fin, il ne chante plus, il siffle, nous dit un critique, Jehan Clopinel (Jean de Meun 1250-1315), qui acheva, non sans l'altérer, l'œuvre de Guillaume de Lorris, met en scène l'alchimiste qui s'adresse à la nature:

Et comment me pourrai-je guider Si vous ne me voulez aider? Puis dictes que vous doiz ensuivre. Je le veux bien, mais par quel livre? L'ung dict: prens cecy, prens cela; L'autre dict: non laisse-le là; Leurs mots sont divers et obliques Et sentences paraboliques En effet, par eulx je voy bien Que jamais je n'en saurai rien.

## Et la nature de lui répondre :

Je parle à toi, sot fanatique, Qui te dis et nomme en pratique Alchimiste et bon philosophe: Et tu n'as sçavoir ny estoffe, Ne théorique, ne science De l'art, ne de moy cognoissance. Tu romps alambics, grosse beste, Et brusles charbon qui t'enteste; Tu cuis alumz, nitre, atramens, Fonds métaulz, brusles orpiments; Tu fais grands et petits fourneaux,

l'art qui élève les cathédrales et les hôtels de ville, qui sculpte tout un monde de statues, produit des vitraux et des tapisseries, des meubles et des miniatures, des autels et des châsses d'un art merveilleux ». Sont-ce l'habileté et la science de la technique qui dominent dans l'art du xm<sup>e</sup> siècle? Quels progrès celui-ci a-t-il réalisé à cet égard sur l'art musulman et sur l'art égyptien?

Abusant de divers vaisseaux.

Mais au faict je te notifie
Que j'ai honte de ta folie.
Qui plus est grand douleur je souffre
Pour la puanteur de ton soufre.
Par ton feu si chault qu'il ard gent,
Cuides-tu fixer vif argent?
Cil qu'est volatil et vulgal,
Et non cil dont je fais métal.
Povre homme, tu t'abuses bien!
Par ce chemin ne feras rien,
Si tu ne marches d'autres pas. »

# CHAPITRE III.

#### LA RÉFORME EXPÉRIMENTALE.

### I. - Les précurseurs de Van Helmont.

Dans le Chapitre précédent, nous avons noté quelques éléments de l'histoire de la Chimie au XIII<sup>e</sup> siècle. Nous allons nous reporter sans transition jusqu'au début du XVII<sup>e</sup>, qui se signale par l'instauration définitive de la méthode expérimentale.

Pendant cette gestation de quatre siècles, de grands facteurs historiques sont intervenus. Rénovation politique entraînant la constitution des monarchies en France, en Angleterre et en Espagne; révolution dans les connaissances géographiques; nouvelle voie vers l'Inde, créant la navigation océanique, portant un coup mortel aux ports de la Méditerranée, et élevant à une prospérité inconnue l'Europe occidentale; réforme religieuse qui remue toute l'Europe pensante et croyante; tout cela aidé par ce puissant levier de l'éducation moderne, l'imprimerie (1450), et dominé par la Renaissance intellectuelle. Une renaissance n'est pas un simple retour à d'anciennes traditions. Celle-ci, plus que toute autre, est l'expression d'une personnalité nouvelle; et, si elle s'inspire de l'antiquité, elle est dominée par un sentiment de la nature qui en fait l'une des périodes artistiques les plus brillantes de l'Histoire.

La renaissance d'art se manifeste d'abord. Ce n'est qu'au xv<sup>e</sup> siècle que la préoccupation d'une science expérimentale commence à se faire jour. Léonard de Vinci fut l'un des initiateurs. Dans le livre attachant qu'il a consacré à la « biographie psychologique » de ce grand artiste (¹), voici ce que M. Gabriel Séailles nous dit du milieu où il a vécu (1452-1519):

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>: Gabriel Séalles, Léonard de Vinci, l'artiste et le savant. Paris, Perrin, 1892.

« Cent ans avant Galilée, il y a donc en Italie une petite société de libres esprits qui ne sont pas encombrés par l'érudition, grisés par l'ivresse du beau langage, tout à l'ambition d'imiter les périodes de Cicéron ou de se faire des âmes platoniciennes. Ils n'étudient les anciens que pour profiter de leur expérience. Ils sont moins curieux des livres que des choses elles-mêmes. Pour eux, la science est à faire, la vérité est à trouver. Ils ne vont pas d'abord aux hypothèses très générales qui expliquent tout parce qu'elles n'expliquent rien; ils se prennent aux détails, aux faits particuliers. Ils ont des veux pour voir. Ils regardent le ciel et la terre, les animaux et les plantes. Ils pratiquent la bonne méthode d'instinct. Ils font des expériences; ils sont empiriques et mathématiciens. parce qu'ils ne veulent s'arrêter qu'à des vérités que la démonstration impose ou que les sens constatent. Soupconnant déjà que la science est une œuvre collective, sociale, qu'un seul homme n'achève pas d'un seul coup, parce qu'elle ne sort pas de l'esprit toute faite, ils s'unissent, ils s'interrogent, ils se communiquent ce qu'ils savent, leurs informations et leurs découvertes. C'est une société sans règlement ni statuts. qui spontanément naît des mêmes besoins sentis. A cette date du xve siècle, quelques artistes, quelques voyageurs, des médecins, des ingénieurs, quelques gentilshommes représentent la science moderne. Si on les aperçoit à peine, c'est qu'ils n'occupent pas le devant de la scène. Derrière ceux qui parlent et qui écrivent, ils commencent une œuvre que nous n'avons pas achevée. Nous soupconnerions à peine leur obscur labeur sans les manuscrits de Léonard de Vinci qui ont ainsi l'importance d'un document de premier ordre pour l'histoire de la pensée humaine (1). »

Ce « grand précurseur de la pensée moderne » « attaque les scolastiques, les dévots de l'autorité, il n'attaque pas les anciens » (²). « Je louerai plus, dit-il, un bon naturel sans lettres, qu'un bon lettré sans naturel (³). » Archimède est son

<sup>(1)</sup> Séailles, loc. cit., p. 376.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 190.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 188.

initiateur. Léonard reprend les choses où il les avait laissées (¹). Il sera suivi notamment par Simon Stévin (1548-1620) et par Galilée (1564-1642). Le Novum organum de Bacon ne paraissait qu'en 1620 et le Discours sur la méthode en 1637. L'initiation vient donc cette fois des savants et non pas des philosophes.

La Chimie ne suivra que d'assez loin sa sœur aînée, la Physique; elle aura peut-être par contre un tempérament plus robuste. Le savant historien de Léonard de Vinci nous rapporte qu'il ne s'occupa pas d'alchimie. Il réprouve ceux qui ont l'ambition «de créer de toutes pièces les choses simples et naturelles ». Les alchimistes, interprètes menteurs de la nature. affirment que le vif-argent est la commune semence de tous les métaux, oubliant que la nature varie les semences selon la diversité des choses qu'elle veut produire (²). »

La recherche de l'unité de la matière, si tel est le but de l'alchimie, n'a rien d'absurde; on ne désespère pas de l'atteindre, puisque ce problème a occupé les sayants du xxº siècle, et préoccupe encore la plupart d'entre eux. On ne peut faire un titre à Léonard d'avoir rejeté l'alchimie. Si le Parmesan (1504-1540) s'est laissé distraire de son art délicieux par la passion qui devait entraîner sa mort (3), il est à plaindre de s'être attaché, comme tant d'autres, à poursuivre une idée trop complexe, dont l'expérience ne pouvait être qu'une suite de tâtonnements. Mais qui pourrait l'en blâmer? Davy a cherché à décomposer l'azote et le phosphore; cette tentative peut-elle porter atteinte à la clarté de son génie expérimental? Et si le personnage imaginaire de Balthazar Claës (3) a poursuivi, avec trop d'acharnement au goût des chimistes, un sujet que Davy n'a fait qu'effleurer, nous voyons dans l'œuvre de Balzac, non pas une erreur scientifique ni une absurdité, mais sculement un manque de goût à juger un problème si évidemment disproportionné à nos movens d'investigations.

<sup>(1)</sup> Séaulles, loc. cit., p. 386.

<sup>(4)</sup> Ibid .. p. 207.

<sup>3)</sup> Ch. Blax, Histoire des peintres.

<sup>(\*</sup> H. di. Balzac, La recherche de l'absolu.

Plus une science est tributaire de l'expérience, plus son épanouissement est lent. La plus forte d'entre elles ne commencera à poindre qu'avec Van Helmont; avec Boyle sculement, elle trouvera son but philosophique. Et nous devrons clore cette période sans avoir encore, et de bien loin, atteint ce but. Mais la volonté de mettre les préjugés philosophiques hors la science suffira à accuser l'individualité de ces deux grands noms. Ils dominent tout d'un coup des personnalités imprécises comme Geber et toute la foule des anonymes, au sujet desquels on est incapable de décider s'ils appartiennent au xm<sup>e</sup> siècle, à la science arabe ou à la science grecque.

Une série de savants intéressants à signaler préparent la voie aux deux novateurs. Citons Basile Valentin, auteur d'un livre fameux Currus triomphalis antimonii, mais dont la personnalité n'est pas bien dégagée, puisque l'on n'est mème pas d'accord sur le siècle où il a vécu. Certains auteurs anciens le font naître au début du xv<sup>e</sup> siècle; d'autres, peut-être avec plus de raison, voient en ses écrits des œuvres du xvi<sup>e</sup> siècle; ils ne furent d'ailleurs publiés qu'en 1602 ou 1604. Le fait est que nous avons fait d'immenses progrès depuis les Sommes. On n'est pas encore dégagé des entités alchimiques, mais on expérimente d'une manière originale, et, pour autant que l'on ne raisonne pas des principes des choses, on conclut avec logique.

Le char triomphal de l'antimoine est une excellente monographie, bien meilleure que son titre. L'antimoine naturel (sulfure) contient beaucoup de soufre; il est susceptible de changer de couleur; on en connaît plusieurs oxydes: le soufre doré, le beurre d'antimoine, le kermès, etc. Quel travail mieux que celuici pouvait conduire lentement la Chimie à la connaissance de nos éléments?

B. Valentin prépare l'esprit de sel par l'action du vitriol sur le sel marin. L'huile de vitriol est employée couramment de son temps; la connaissance des sels a donc fait de grands progrès.

Paracelse  $(^{1})$  |  $_{1}$   $(_{9}3$ - $_{1}5$   $(_{1})$  est mieux connu, bien que ses œuvres.

<sup>(1)</sup> Né à Einsideln Suisse), mort à Salzbourg, Son portrait, par un peintre

réunies à l'instigation de l'archevêque de Cologne par Jean Huser (¹), n'aient été publiées que cinquante ans après sa mort. Ce n'est pas que nous ayons à nous féliciter beaucoup de le connaître en ce qui regarde sa vie privée. On nous le représente comme un pilier de cabaret, grand hâbleur, ayant dû à quelques cures heureuses une réputation médicale dont son humeur voyageuse ne sut pas profiter. Il semble probable d'ailleurs qu'il ne quitta guère l'Allemagne et la Suisse, bien qu'il ait prétendu avoir visité la France, l'Italie, l'Espagne, la Suède, l'Egypte, la Tartarie.

Combattant la doctrine des humeurs que l'on attribuait surtout à Galien, les médecins spagiriques (²) prétendaient baser l'art de guérir sur la connaissance des réactions chimiques. C'était assurément une excellente tendance pour pousser à l'étude de notre science. Paracelse fut l'un de ses premiers adeptes; on ne croit pas qu'il y en ait eu de plus enflammé.

Mais laissons de côté cet aspect de notre personnage, pour ne voir que le chimiste. A vrai dire, l'étude de ses procédés nous fournirait bien quelques indications curieuses, mais Paracelse est philosophe (³), et sous cet aspect, il est bien plus intéressant. Personne aujourd'hui ne confond ce que l'on appelle la « philosophie » d'une science expérimentale avec la philosophie; leurs méthodes se contrarient. Il n'en était pas de même du temps de Paracelse. Lui, il est tout ensemble « péripatéticien et chimiste». Il voit la Chimie avec les yeux de la philosophie, et, dans l'histoire de la Chimie, il pourrait être regardé comme la dernière grande figure de la période philosophique. Il figure dans ce Chapitre plutôt par la date de sa naissance qu'à cause du caractère de son œuvre. Van Helmont fera certes encore de la philosophie, si l'on entend par là l'ensemble des problèmes

allemand du xvi<sup>e</sup> siècle, figure au Musée du Louvre. Une copie, que des raisons convaincantes permettent d'attribuer à Rubens, est au Musée de Bruxelles.

<sup>(1)</sup> Bâle, 1589; 10 vol. in-(0.

<sup>()</sup> De σπαφ, extraire, et αγειρώ, rassembler.

<sup>(4)</sup> A. Franck, Note critique et historique sur Paracelse (C. R. de l'Académie des Sciences morales et politiques, 1849).

scientifiques qui s'élèvent aux principes des choses, mais sa philosophie sera expérimentale.

Un commentateur (1) de Paracelse nous donne, avec de bonnes indications sur sa doctrine, une excellente définition de la Chimie, «l'art qui, par la résolution des mixtes, en sépare le pur de ce qui est impur». Il était difficile à ce « pur » de ne pas devenir une entité philosophique.

Dans la décomposition des mixtes, les chimistes séparent cinq « substances » qu'ils appellent « principes prochains et naturels » : le soufre, le mercure, le sel, le flegme, la tête morte.

Ces cinq principes proviennent d'autres principes plus éloignés, c'est-à-dire des quatre *qualités* élémentaires, le chaud, le sec, le froid et l'humide.

La qualité n'est pas proprement l'élément visible; ainsi l'eau n'est pas la qualité humide. Celle-ci est la vapeur la plus subtile, la plus petite particule de l'eau sensible.

Les qualités ne forment pas seules les éléments visibles. Ainsi le feu n'est pas seulement de la qualité pure qu'on nomme chaleur, mais il contient la sécheresse de la terre et l'humidité de l'eau et de l'air.

A vrai dire, on le voit, ni les éléments d'Aristote ni les qualités élémentaires ne sont à notre sens des éléments. Pas plus que les cinq « principes » d'ailleurs.

Parmi ceux-ci, il y en a deux qui sont composés de la terre et de l'eau commune et grossière, ce sont le flegme et la tête morte. Les trois autres, mercure, soufre et sel, sont formés d'une substance entièrement subtile.

Dans la nature, on ne trouve ni une qualité ni un principe saus l'autre. En général, sous le nom de soufre les chimistes entendent la chaleur, par mercure l'humidité, par sel la sécheresse; mais ces qualités sont seulement dominantes, non exclusives.

Le soufre est formé du mélange des deux qualités les plus

<sup>&</sup>lt;sup>(1)</sup> Abrégé de la doctrine de Paracelse et de ses archidoxes. Anonyme (par F. M. Pompée Colonne). Paris, d'Houry, 1724.

subtiles et par conséquent les plus chaudes. l'air et le feu. Ceuxci peuvent se trouver mélangés en diverses proportions; il peut y avoir une infinité de soufres divers.

Mais le soufre des philosophes n'apparaît pas aux yeux : il faut qu'il soit accompagné de cette humidité que nous appelons mercure. Le mercure des philosophes est lui-mème une humidité très subtile imprégnée dudit soufre chaleureux. Ét, comme cette humidité peut avoir plus ou moins de soufre, qui par lui-mème peut être formé de plus ou moins de feu et d'air, il y a un plus grand nombre encore de mercures que d'humidités différentes.

De plus, ce mercure n'est pas sans quelque sécheresse (terre). La sécheresse, mêlée à l'humidité mercurielle, fait paraître l'humidité qu'on appelle mercure en forme huileuse et gluante. Mais lorsque les corpuscules sees prédominent sur l'humidité du mercure, ils empêchent l'humidité de couler: le composé devient sel.

On voit que tout cela n'est pas autre chose qu'une élucubration sur les éléments d'Aristote. Le mélange des « qualités » fournit les « principes »; mais, d'après Paracelse, il donne aussi l'essence des êtres ou *quintessence*, cinquième être qui résulte des quatre qualités élémentaires diversement mélangées.

Chaque individu a son soufre, son mercure et son sel particulier. Quant à la quintessence, c'est le « pur » d'un mixte, en un autre terme, l'élément prédestiné de Paracelse, tous termes amphigouriques qu'il est inutile de commenter.

La quintessence de l'or existe en petite quantité dans le noble métal, le reste n'est que son corps « lépreux et impur », « bon à rien ».

Relevons enfin dans la phraséologie de Paracelse les termes « arcane » et « magistère » qui signifient des « quintessences exaltées et « poussées au plus grand degré de perfection ».

Toute cette « philosophie », pour prétentieuse qu'elle apparaisse, n'a rien de particulièrement original. Le poète du xine siècle ne nous a guère parlé autrement du mercure :

Cil qu'est volatil et vulgal Et non cil dont je fais métal, Et quant au soufre, Geber l'a déjà défini « une graisse de la terre qui, par une décoction lente et douce, a été épaissie et réduite en une substance sèche, et quand elle est devenue bien sèche, elle s'appelle soufre » (¹).

Evidemment Paracelse retarde : c'est une méthode chère au moyen âge (²) que celle qu'il emploie, cherchant à abstraire ainsi les propriétés des corps en des êtres philosophiques imaginaires. Et pour sa technique expérimentale, supposons, pour sa gloire, qu'il est de bonne foi lorsque, nous initiant à ses procédés pour la découverte de la quintessence, il entoure ses descriptions d'obscurités voulues en vue de les dissimuler au vulgaire indigne de les connaître et de les exploiter.

Rien de tout cela ne pouvait préparer une réforme. Bien plus salutaires étaient les tendances de deux spécialistes, dont il importe de rappeler ici les noms comme précurseurs de Van Helmont. C'est d'abord Agricola, chimiste saxon (1.194-1555), auteur de l'Ouvrage célèbre De re metallica. Ce livre est important pour nous parce qu'il est spécial, et que l'auteur a la sagesse de ne pas s'occuper de philosophie.

Puis, c'est Bernard Palissy (1499-1589). C'est plaisir d'entendre un simple « ouvrier de terre et inventeur de rustiques figulines » recommander à son lecteur, dans la langue savoureuse de Montaigne, « de ne pas envyrer son esprit de sciences escrites aux cabinets par une théorique imaginative ou crochetée de quelque liure escrit par imagination de ceux qui n'ont rien practiqué ». « Si les choses conques aux esprits se pouuaient exécuter, les souffleurs (3) d'alchimie feroyent de belles choses ». « Je n'ai point eu, dit-il, d'autre liure que le ciel

Laissez fourneaux, vaisseaux divers De ces souffleurs faux et pervers.

Ce terme pittoresque est encore employé par La Fontaine (A. France, Le génie latin. Paris, Lemerre, 1913, p. 80).

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 221.

<sup>(2)</sup> F. Picavet, Philosophies médiévales, p. 195.

<sup>(3)</sup> Jean de Meun avait dit :

et la terre, lequel est connu de tous; et est donné à tous de connoistre et lire ce beau liure ».

Dans son « Traité de l'or potable », B. Palissy juge sévèrement Paracelse, donnant à entendre que son or dissous ou en poudre n'en était pas. Dans son « Traité des métaux, » il nous raconte que : « Le sieur de Courlange, varlet de chambre du roy, seauait beaucoup de telles finesses, s'il en eust voulu user. Car, quel que jour venant à disputer de ces choses devant le roy Charles IX. il se vanta, par manière de facétie, qu'il lui apprendrait à faire l'or et l'argent; pour laquelle chose expérimenter il commanda audit de Courlange qu'il eust à besogner promptement, ce qui fut fait. Et au jour de l'expérience, ledit de Courlange apporta deux phioles pleines d'eau claire comme eau de fontaine, laquelle estait si bien accoustrée, que, mettant une aiguille ou autre pièce de fer tremper dans l'une desdites phioles, elle devenait soudain de couleur d'or; et le fer estant trempé dans l'autre phiole, devenait de couleur d'argent ». Et l'auteur ajoute plus loin : « Et toutes fois c'estait une tromperie, comme le dit de Courlange me l'a dit de sa propre bouche » (1).

Ne cherchons pas autre chose intéressant le progrès de la philosophie chimique dans l'œuvre de B. Palissy. La figure est attachante comme manifestation à cette époque du bon sens français. Les secrets de ses émaux, surpris par un opiniâtre labeur, sont plutôt une œuvre d'artiste que de savant, puisqu'il a emporté ses secrets dans la tombe; d'ailleurs, il n'a fait que retrouver des procédés qui, au point de vue chimique, ne différaient guère de ceux utilisés depuis plus de cinquante ans en Italie; nous savons qu'ils y ét ient arrivés d'Espagne; vers la même époque, la fabrique de Saint-Porchaire (²) (Deux-Sèvres) exécutait des pièces (souvent appelées faïences Henri II) avec non moins d'habileté technique.

<sup>1)</sup> D'après Hoefer,

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> E. Bonappé, Les faïences de Saint-Porchaire, Paris, 1889. — E. Garbier, Dictionnaire de la Céramique, Paris, Librairie de l'Art; s. d.

#### II. - Van Helmont (1577-1644).

J.-B. Van Helmont est né à Bruxelles: il appartient à deux grandes familles belges, la famille de Stassart par sa naissance (sa mère était Marie de Stassart), et la famille de Mérode par son mariage avec Marguerite Van Ranst. Il voit le jour la même année que Rubens. Et tandis que le grand peintre flamand caractérise le plein épanouissement de son art, cette période splendide, qui dans une évolution artistique, précède trop souvent une décadence, le mouvement de la science chimique naît à peine avec Van Helmont: il se dessine seulement par une tendance, sans savoir toujours ce qu'il faut répudier de l'ancienne discipline.

Abandonné complètement à lui-même pendant les études de sa jeunesse, il suit les cours de l'université de Louvain, mais, son temps terminé, il refuse le titre de magister septem artium. Il cherche dans d'autres directions « la science de la vérité ou la vérité de la science ». Les Sciences médicales, l'Histoire naturelle, l'Astronomie, le Droit n'avaient pu donner satisfaction à son esprit tourmenté. Un rève où l'archange Raphaël lui promet ses conseils détermine sa vocation médicale.

Peu après sa promotion au Doctorat, on lui confia un cours de Chirurgie. Il s'aperçut bientôt qu'il n'en connaissait rien, et en profita pour abandonner, en même temps que sa chaire, omnes omnium libros, acribologias, atque inanes scholarum pollicitationes,

Il voyagea pendant cinq ans. Revenu à Bruxelles en 1605, il pratique la médecine, ayant en vue, non pas de se faire une clientèle brillante ni de soigner les princes et les rois, mais de soulager les infortunes. Aucune distraction, aucun plaisir ne peut l'arracher à ses occupations (1).

En 1609, peu après son mariage, il s'adonne aux travaux qui lui ont permis de s'attribuer le titre de philosophus per ignem

T) · Etenim nec Venus, nec symposia, vel unicam mihi horam subtrahebant : sed labor continus et virgilia, fures mei temporis » (Tum. pestis, p. 834).

qu'il aimait à rappeler. C'est à Vilvorde, petite ville située à quelques kilomètres de Bruxelles, là même où le grand peintre flamand avait fixé à la fin de sa carrière sa résidence d'été, que le père de la chimie pneumatique exécuta ses expériences célèbres. « Dieu m'a donné, dit-il, une épouse pieuse et noble; je me suis retiré avec elle à Vilvorde; c'est là que, pendant sept ans, je me suis consacré à la pyrotechnie et au soulagement des pauvres (1). »

Il avait été sollicité à écrire un Traité sur les propriétés thérapeutiques du magnétisme animal; celui-ci, publié à son insu, lui valut les rigueurs de l'Inquisition, et finalement, après treize années pendant lesquelles son affaire fut alternativement poursuivie et oubliée, il fut maintenu prisonnier dans sa propre maison en 1634, pendant une période qui dura au moins jusqu'à la fin de 1638. On dit que Marie de Médicis intervint en faveur de celui que Guy Patin appelait ce « méchant pendard flamand », qui profita de sa mise en liberté pour secourir les pestiférés dans les différents points du pays où sévissait le fléau.

Van Helmont publia de son vivant plusieurs Ouvrages de Médecine (2). Le seul connu ayant trait à la Chimie parut à Leyde en 1615. Il est écrit en flamand et intitulé : Dageraad ofte nieuwe opkonst der Geneeskont, in verborgen grond-regulen der Nature (3). Des principes généraux de Philosophie, de Chimie et de Physiologie y sont exposés. Quelques jours avant sa mort,

<sup>(1)</sup> Tum. pestis, p. 835.

<sup>(2)</sup> Nos renseignements de biographie et de bibliographie concernant Van Helmont sont extraits de la belle étude de M. W. Rommelaere (Mémoires de l'Académie de Médecine de Belgique, 1868).

<sup>(3)</sup> Aurore de la renaissance de la Médecine et règles fondamentales cachées de la nature. Ce Livre n'est signalé, ni par F. Hoefer dans son Histoire 2º édition, 1869, t. 11, p. 134 et suiv.), ni par H. Kopp (Beitrage, Band HI, Bramsweig, Vieweg, 1875, p. 150 et suiv.). M. W. Rommelaere admet loc. cit., p. 941 que les idées que Van Helmont y expose sont reproduites dans Ortus medicine; il doit être précieux puisqu'il a été publié au moment même des recherches de Van Helmont à Vilvorde. Il serait désirable que l'on en publiàt une traduction. Sa comparaison avec l'Ortus medicine désiderait si ce dernier Ouvrage a réellement été modifié par François-Mercure, comme on le dit.

il confia à son fils, François-Mercure Van Helmont, la publication de son Ortus medicinæ (¹). Ce fils avait à ce moment 26 ans; il avait étudié la Médecine. C'était un esprit singulier, vif et original, qui se piquait d'érudition; il s'était donné à la Chimie; son existence fut assez désordonnée (²). Ces appréciations donnent une certaine consistance à l'opinion des historiens, qui craignent que le fils ait introduit, dans l'œuvre du père confiée à ses soins, beaucoup de ses idées personnelles.

Ortus medicinæ est actuellement notre seule ressource pour donner quelques indications sur l'œuvre chimique de Van Helmont. Voici le résumé du Chapitre XX, intitulé: Complexionum atque mistionum elementalium figmentum , :

« 1. Pourquoi la terre n'est pas un élément primitif. 2. Le feu n'est ni un élément, ni une substance. — 3. Toutes les choses visibles sont matériellement de l'eau. - . j. Pourquoi la partie de l'air appelée région movenne est froide. 5. Que sont les trois principes des chimistes. 6. Les corps ne se réduisent pas en trois principes. - 7. Inconséquence de Paracelse. - 8. Erreur des chimistes. - 9. On démontre la réduction des trois principes en eau des nuages. 10. Le sel volatil des simples est fixé par colliquation. — 11. Les trois principes n'étaient pas à l'origine, mais ils se font par séparation, et sont de fait une nouvelle créature. — 12. L'huile des choscs. après disparition de sa concrétion séminale, n'est que de l'eau. - 13. La même chose pour le carbone. - 14. Ce qu'est le gas sylvestre des choses. — 15. Comment le gas naît dans le raisin. - 16. Le gas du vin. - 17. Pourquoi une trop grande quantité de raisin est nuisible. -- 18. Que le gas du moût n'est pas de l'esprit de vin. - 19. Fausse opinion de Para-

<sup>(1)</sup> La première édition parut quatre ans après sa mort (Elzévir, 1648). Signalons (d'après Hoefer) les autres éditions : Venise, 1651 et 1652; Lyon, 1656; Franckfort, 1661, 1681 et 1707. Traduction française par Le Conte (1670, in-40). Traduction anglaise, Londres, 1662; in-fol.

<sup>(2)</sup> Cap.: Van Helmont, Journal de Pharmacie, 3º série, t. XXI, 1852, p. 302 et 359; voir notamment pages 305 (note et 36).

<sup>(3)</sup> Représentation élémentale des complexes et des mixtes.

celse. - 20. Soufre double dans l'étain : d'où sa légèreté. -21. La poudre à canon prouve le gas. - - 22. Transmutation mutuelle en gas. -- 23. Incompatibilité de certaines colliquations. 24. Que matériellement le gas n'est ni terre ni air. - 25. Sept propositions absurdes qui découleraient de ces crreurs. - 26. Le mixte ne peut être converti en élément par la force de l'élément vainqueur. - 27. Expérience de la liqueur Alkahest (1). - 28. Tout gas vient de l'élément de l'eau. — 20. C'est prouvé par l'expérience du charbon. — 30. Par l'expérience que tout végétal est totalement et matériellement formé de la seule eau. - 31. Ainsi toute pierre est de l'eau. - 32. Les poissons et toute graisse sont seulement de l'eau. - 33. Toute suie est seulement de l'eau. - 34. Tous les soufres sont réduits en suie et gas : ceux-ci sont réduits en eau. - 35. Pourquoi le feu ne peut produire de l'air avec l'eau. — 36. La terre et le verre ne sont que de l'eau. — 37. Le gas des sels n'est que de l'eau insipide. -- 38. Le gas des fruits que de l'eau. - - 30. Commentaires de l'Ecole sur les exhalaisons. . . 40. La physique dans les ténèbres et sa pyrotechnie. 4 fr. L'esprit de vie est matériellement le gas de l'eau. — 42. La sueur avant la mort n'est pas de la sueur, mais la liquidité de la liqueur. - 3. Nous sommes facilement corrompus par le gaz endémique.

C'est ce Chapitre qui va principalement nous servir dans notre étude très sommaire de l'œuvre chimique de Van Helmont. Nous prendrons la traduction de Le Conte (2), à laquelle nous

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) On ignore ce que peut être l'alkahest de Paracelse; on veut y voir, soit l'acide nitrique, soit un alcali caustique. D'après Van Helmont (Ortus; Elzevir, p. 100), il dissout les cailloux, et ceux-ci sont ainsi finalement réduits en cau insipide et incolore. Mais nous ne pouvous guère tabler sur des expériences de ce genre.

<sup>(2)</sup> Le Chapitre XX de l'édition Elzevir devient, dans la traduction de Le Conte, le Chapitre XV; il est intitulé : « Les corps qu'on a cru être mixtes et composez des quatre elemens, tirent leur matière de la seule eau, et retournent finalement en pure eau insipide et elementaire auce l'Histoire du Gas . Cette traduction est un résumé pas toujours fidèle et souvent peu judicieux. Nous avons préféré nous en servir, plutôt que

apportons quelques rectifications ou compléments d'après le texte latin.

Expériences sur les gaz (1). -- « Le charbon qui se fait par une colliquation de soufre et de sel qui agissent ensemble en brûlant : et généralement tous les corps qui immédiatement ne s'en vont pas promptement en eau jettent un certain esprit sauvage (2) nommé gas. Par exemple soixante deux liures de charbons consumés ne laissent guère plus d'vnc liure de cendres. Donc les soixante liures de surplus ne seront qu'esprit. Cét esprit ou ce gas (3) ne peut pas être detenu dans des vaisseaux ny étre reduit en corps visible, que sa vertu seminale ne soit prealablement éteinte. Les corps le contiennent et souuent s'en vont tout en cet esprit. Ce n'est pas pourtant qu'il soit actuellement en eux (car il ni pourroit pas étre detenu, et tout l'assemblage du corps se dissiperoit auec lui) mais c'est vn esprit coagulé corporelement, qui est excité par vne acquisition de ferment, comme on void au pain, vin, hydromel, pomé, cidre, etc., ou par quelque addition étrangère : comme par le sel armoniac auec l'eau forte; ou par quelque disposition alterative, comme on void aux pommes qui cuisent au feu. Les raisins entiers se sèchent et se conseruent; mais si tôt que la pelure des grains se rompt et se déchiré ils concoiuent d'abord le ferment d'ébullition, qui est vn principe de transmutation. Les ius de raisins, de pommes, de bayes, l'hydromel, les feuilles et les fleurs contuses, commencent à bouillir tout aussi tôt qu'elles ont pris le ferment, et

de faire nous-même du texte latin une traduction qui offrait le danger de trop moderniser l'œuvre. Le latin de Van Helmont n'a pas la précision d'un texte de Tacite! Il faudrait une préparation spéciale pour le traduire sidèlement.

<sup>(</sup>¹) D'après Cap (Journ. de Pharm. et Chim., 3° série, t. XXI, 1852, p. 308), c'est à Macquer que revient l'honneur d'avoir remplacé s par z dans le mot de Van Helmont. « Pauvre Macquer! »

<sup>(2)</sup> Le Conte traduit ici sylvester par sauvage; le terme sylvester paraît consacré.

<sup>(3)</sup> Van Helmont dit: «Hunc spiritum incognitum hactenus, novo nomine gas voco » (Elzevir, p. 106).

alors, le 2as, où cét esprit sauvage s'excite. Et s'il est detenu par force dans les tonneaux, il rend les vins furieux, violès et nuisibles, qui souuent ne pouuant pas être dompté par la vertu digestiue, il se joint à l'esprit vital, malgré qu'il en ait et si par hazard, il se rencontre quelque excremet qui soit sur le point de s'éuacuër par insensible transpiration, il le condense et le coagule par son acidité fermentale, et se rend, fort incommode, jusqu'à causer souuent de tranchées, diarrhées et dissenteries facheuses. Ce gas n'est pas l'esprit qui est au vin après qu'il est fait : mais c'est celuv-là qui fait le furibond, quand le vin est en sa facture et en son ebullition, qui souuent suffoque ceux qui le respirent tout à coup. Ce qui deuroit aduertir les Medecins de ne pas mépriser les parfums comme ils font, ni les remedes, qui par leur odeur ne recreent pas seulement ceux qui sont tombés en syncope et défaillance, mais aussi ils sont capables de guerir beaucoup de maladies à cause de leur prompte penetration : car cet esprit penetre, et emporte les odeurs plus auant que ne font pas les liqueurs, et les conseruent plus longtemps. D'autrefois il s'attache opiniâtrement à l'entrée de la première cuisine, et se rend si rebelle à la faculté digestine que l'on en ressent des reproches à la bouche. Il y a donc autant de différence du moust ou du suc des raisins, d'auec le vin, qu'il v a de la boulië faite auec de l'eau, et de la farine, d'auec la biere : parce que la chose precedente, qui n'étoit encor que ius de raisin, ou boulië est par une fermentale disposition) disposée en sa transmutatio, et son être est changé en vn autre : car toute cansmutatio formele, presuppose un ferme corruptif. Cenx qui passent pour les plus subtils, se sont maginés que ce 208 du vent enfermé dans les choses, ou de l'air qui étoit entré (en la generation) dans le mélange des mixtes.

C'est ainsi que Paracelse est d'avis que l'air est caché dans les corps invisiblement sous forme de trois autres éléments : ce pest que dans l'étain que l'air serait invisible. Mais l'inconséquent saute aux yeux : on voit dans beaucoup de cas les mixtes tre formés des trois principes; mais les éléments ne sout pre des corps, ils sont les simples matrices des corps. Du reste, il ne prend pas garde que l'étain, étant plus léger que les autres métaux, contient un soufre double dont l'un seulement est coagulé...; l'autre est huileux (1).

» L'Histoire du gas susdit s'exprime assez en la poudre à canon qui est composée de salpetre, de soulfre et de charbon : lesquels mélés exactement ensemble, puis enflammés, il n'y a point de vaisseau quelque fort qu'il puisse être (où elle sera fermée) qui ne se brise et se mette en pièces à cause du gas susdit : et lors qu'ils sot separement enfermés et exposés au feu, ils n'exercent aucune violence : car si le charbon est alumé dans vn vaisseau fermé, il ne se diminuë point encor qu'il soit esposé (iusqu'au iour du jugement) dans vne fournaise ardente. Si on sublime le soulfre dans un vaisseau de verre fermé, il monte entierement du bas dudit vaisseau sans changer d'espece. Si on fait fondre le salpetre seul dans vn vase fermé, il en distille vn phlegme insipide, et vne liqueur acide, et le reste se conuertit en vn fixe alkali. S'il v auoit de l'air en chacun en particulier, le feu l'en feroit aussi bien sortir, lors qu'ils sont séparés que lors qu'ils sont joints ensemble. C'est donc par vne mutuelle antipathie qu'ils se conuertissent mutuellement en gas, par laquelle ils tâchent à se détruire l'vn l'autre. Et non pas par la contrariété du froid auec le chaud : mais l'incompatibilité du soulfre auec le salpetre se fait par vne cause approchante à celle qu'on remarque à l'huile qui boult auec le vin ou l'eau; car tant qu'il y a vne seule goutte de liqueur auec l'huile, elle ne cesse de faire du bruit. Ce qu'on void aussi arriuer au plomb, estaing, et cuivre fondu, ou vne seule goutte de vin ou d'eau fait sauter tout le metal en l'air : ce qui n'arriue pas (encor qu'on plonge juelque autre chose actuellement froid dans la matière fonduë : car comme le soulfre, le charbon, et le salpetre en la poudre s'entretouchent mutuellement (jusqu'à la moindre de leurs parties) en vne chaleur si grande) ou ils se connertissent en gas enflammé : ou ils rompent le lieu où ils sont enfermés :

<sup>9.</sup> Nous avons era devoir, d'après le texte latin Elzevir, p. 197, rétablir cet alinéa dans la traduction tronquée de Le Coute.

De même le plomb brûlé auec le soulfre et le mercure, s'en va d'abord en flame, et ne laisse qu'vn peu de feçes étenduës selon la largeur du lieu ou le plomb étoit contenu, qui ne pesent quasi rien : c'est pourquoi si le gas était air, toute la poudre à canon seroit air, et le plomb susdit qui s'est èuolé aussi. Ce gas emporté en l'air se réduit finalement ainsi que les autres vapeurs en eau. »

Van Helmont nous dit lui-même qu'il donne le nom de gas à cet esprit qui ne peut être contenu dans des vaisseaux, ni être réduit en corps visible; le gas est un « esprit sylvestre », ce qualificatif étant pris ici dans le sens d' « incoërcible ». Les termes » gas sylvestre », pris ensemble, pourraient paraître un pléonasme; mais ils ont été employés tels par Van Helmont lui-même (¹).

Il est prudent de conserver au terme « gas » une signification tout à fait générale. Evidemment l'attention de Van Helmont a été attirée principalement par l'acide carbonique; mais on ne serait guère fondé à croire que c'est ce gaz qu'il a spécialement décrit. Esprit sylvestre ou « gas » ne veut donc pas dire acide carbonique, comme on le croit souvent. Van Helmont n'a pas su recueillir les gaz; comment les aurait-il différenciés?

On peut produire l'esprit sylvestre par l'action du vinaigre sur des pierres d'écrevisses; on le trouve dans les mines, les celliers, la grotte du chien, les eaux minérales, les intestins. Il peut être inflammable ou non. Van Helmont parle des « gas pingue, gas siecum, gas fuliginosum seu endimicum » (²). Le « gas alium » s'obtient par l'action de l'eau-forte sur le sel marin ou le sel ammoniac. L'esprit sylvestre obtenu par combustion du soufre est très odorant et éteint la flamme; l'esprit sylvestre se dégage aussi lorsqu'on attaque l'argent par l'acide nitrique (³).

<sup>1)</sup> votamment *Elzevir*, 4648, p. 418.

Il Ibid., p. 414. Nescivit inquam Scholæ Galenica hactenus diffetentiam inter gas ventosum quod merè aer est, id est, ventus, per siderum Blas commotus: gas pingue, gas siccum, quod sublimatum dicitur, gas Inhginosum sive endimicum, et gas sylvestre, sive incoërcibile, quod in corpus cogi non potest visibile.

<sup>,</sup> HOLLIE, loc. ett., 1, 11, p. 140 (2° édition, 1869).

Gardons-nous de voir rien de trop précis dans la multiplicité de ces observations, mais gardons-nous aussi de juger trop sévèrement et à notre manière moderne la confusion que Van Helmont énonce entre le gaz carbonique et le gaz sulfureux. Ces nouvelles notions suffisent à faire de leur auteur un très grand chimiste. Mais ne les isolons pas des idées qu'il nous exposera plus loin au sujet des éléments.

Définition de la flamme. – La flamme est un gaz incandescent, une vapeur allumée. On attribue souvent, soit à Newton, soit à Davy, cet aphorisme qui recèle une importante découverte.

Chacun connaît l'expérience de la chandelle popularisée par Faraday : dans une atmosphère tranquille, en souffle avec précaution une chandelle allumée; il s'élève de la mèche une colonne de fumée d'une certaine longueur; en approche de l'extrémité supérieure de celle-ci un corps en combustion; une flamme se forme à l'extrémité de la colonne et descend d'ellemême jusqu'à la mèche.

Cette expérience est citée par Lucrèce (¹); c'est Van Helmont qui paraît en avoir donné le premier l'explication, ainsi qu'il ressort d'une étude de Melsens (²), où se trouvent relevées les opinions des savants antérieurs au xvııe siècle. Van Helmont a dit d'une manière formelle que la fumée est un gaz, que la flamme est de la fumée allumée (³). Le feu n'est donc plus une substance, ce n'est plus qu'un accident.

Éléments. — L'un des éléments d'Aristote, le feu, cède donc à la force de l'expérience : c'est le fait le plus important de la réforme expérimentale. Peu importe d'ailleurs que l'expérience elle-même ne soit pas neuve : c'est l'esprit de discussion qui est le fait nouveau. Van Helmont ne s'arrête pas en si bon chemin. La terre ne peut être considérée comme un élément, puisque

<sup>(1)</sup> De rerum natura, Lib. VI.

<sup>(2)</sup> Nous en adoptons les conclusions sans les discuter (Mémoires de l'Académie royale de Belgique, 1875; in-8.

Notamment [Ortus medicinæ (Elzevir, 16/8, p.105)] : « Flamma quæ non est nisi accensa fuligo ».

tous les chimistes de cette époque admettent qu'elle est une transformation de l'eau (1). Au contraire, l'eau et l'air ne peuvent se résoudre l'un dans l'autre; ce sont les éléments premiers (2). La question n'est pas de savoir si les arguments de Van Helmont sont bons; il prétend établir l'existence des éléments par l'expérience; la méthode philosophique est pour toujours abandonnée.

Les éléments alchimiques ne pouvaient résister à une argumentation de ce genre. Van Helmont en parle dans le Chapitre de Ortus medicinæ intitulé « Causæ et initia naturalium » (³), où il formule notamment deux propositions : «13. Tria Paracelsi corporum initia, non habere naturam causarum. — 22. Chimicorum principia, non habere vim principiandi. » Mais l'auteur, s'il ne fournit pas de preuves convaincantes en faveur de son idée, nous l'exprime tout au moins nettement dans le Chapitre XX de l'Ortus medicinæ dont nous avons donné plus haut le sommaire. Voici comment il débute (⁴) :

J'ai dit cy deuant que l'Air et l'Eau, étoient les clemes primitifs, parce qu'ils ne peuuet iamais être trèsmuez l'yn à l'autre : que la terre vierge et elementaire (quoyque créé au commencement du monde comme element) sembloit avoir pris son origine de l'eau à cause qu'elle se pouuoit réduire en eau par artifice : et par consequent en quelque chose de plus simple, qu'elle n'étoit auparauant et que si l'eau étoit connertie en quelque corps terrestres, que c'étoit par la vertu des semences, et que dans cette conjoncture elle se dépouil-loit de sa simplicité elementaire, pour se reuêtir des vertus seminales. Il a été nie aussi que le feu fût ni element, ni substance : Mais qu'il auoit été donné à l'homme pour le seruir

<sup>[3]</sup> Omnis terra, lutum acomne corpus tangibile, vere, et materialiter et olius aquæ progenies, et in aquam iterum reducitur, per naturam et artem [Ortas medicinæ (Amst., Elzevir, 1648, p. 56)].

<sup>(3)</sup> Ortus medicina sibid., p. 611: Demonstratio mathematica, quod aer et aqua int elementa primigenia, et impermutabilia frigore, vel celore unquan in se invicem.

<sup>()</sup> Ibid., p. 59.

à ses usages, et que c'étoit vn destructeur entre les mains des Artisans.

» A cette heure il faut faire voir que tous les corps (qu'on a crû étre mixtes) de qu'elle nature qu'ils puissent étre opaques, ou transparens, solides ou liquides, semblables, où dissemblables (comme pierre, soulfre, metal, miel, cire, huile, os, cerueau, cartilages, bois, écorce, feuilles, etc., sont materielement composés de l'eau simple, et peuuent étre totalement reduits en eau insipide sans qu'il y reste la moindre chose du monde terrestre. »

Van Helmont a à nous prouver sa proposition que l'air et l'eau sont les éléments des choses. On serait tenté de dire qu'il le fait d'une manière géniale, s'il pouvait être permis de qualifier ainsi les écarts d'une magnifique méthode.

Il nous a déjà montré plus haut que le bois se change en air: et à ce propos il nous a dit que « tous les corps qui immédiatement ne s'en vont pas promptement en eau jettent un certain esprit sauvage nommé gas ». Il va maintenant nous prouver par la célèbre expérience du saule « que le bois n'est totalement que de l'eau; sa cendre. son sel, et le verre ne seront aussi que de l'eau » (1).

« J'ai été contrmé que tous les vegetables tiroient leur matière de l'eau par l'Alkaest et par cette mecanique. J'ai pris vu grand vase de terre, auquel j'ai mis 200 liures de terre deseichée au four que j'ai humecté auec de l'eau de pluye. Puis j'y ai planté vu tronc de saule, qui pesoit cinq liures. Cinq années après le saule qui étoit cru en ladite terre, fut arraché et se trouua pesant de 169 liures et enuiron trois onces de plus, Le vaisseau étoit fort ample, enfoncé en terre, et couuert d'vue lame de fer blanc étamé percé en forme de crible, de force petits trous, afin qu'il n'y ait que l'eau de pluye, ou l'eau distillée seule (de laquelle la terre du vaisseau étoit arrousée lors qu'il en faisoit besoin) qui y puisse découler. Les feuilles ne furent point pesée parce que c'étoit en Automne que les feuilles tombent que l'arbre fut arraché. En aprés je fis dere-

<sup>(1)</sup> Trad. Le Conte.

chef reseicher la terre du vase et la terre ne se trouua diminué que d'enuiron deux onces, qui s'étoient pu perdre en vuidant ou emplissant le vaisseau. Donc il y auoit 164 liures de bois, d'écorce et de racines qui étoient venuës de l'eau. Aussi si le charbon (qui prouient entièrement de l'eau) est reduit en pierre, en quelques fontaines qui ont cette faculté-là. Cela ne se pourroit pas faire, si cette pierre n'étoit materielemêt de l'eau.

Cette expérience est faussée dans sa conclusion par une simple erreur de logique; si Van Helmont, au lieu de conclure que le bois vient de l'eau, avait conclu seulement qu'il ne vient pas de la terre, il n'y aurait rien à y reprendre. Mais cette erreur n'empèche pas que nous sommes en présence d'un fait capital de l'histoire de la Chimie. L'originalité profonde de la méthode suffit à la mettre au premier rang des faits historiques. Black et Lavoisier, pour leur époque, n'expérimenteront pas mieux.

Nous disions plus haut qu'il serait hasardeux d'attribuer à Van Helmont une notion trop précise sur le gas. Ce qu'il vient de nous dire sur les éléments est de nature à nous rendre plus circonspects encore. Comment, avec nos idées et nos conceptions, établir un lien logique entre les déductions qu'a pu faire un savant du xvmº siècle? Un exemple sera encore intéressant à cet égard.

On peut prouuer que les gas des sels n'est que de l'eau par cette mecanique. Qu'on prenne du vitriol, du salpetre et de l'alun par egale portion, qu'on les fasse deseicher separément : puis qu'on les distille ensemble. Ce qui en sort n'est que du pur sel volatil R , once iiij de cette eau, et ioignez vne once de sel armoniac dans vn fort vaisseau de verre, si exactement fermé, qu'il n'en puisse rien exaler. D'abord le vaisseau quel fort qu'il soit, sautera en piece, aussi bien au froid qu'à la chaleur : Que si on laisse vne petite ouverture à la iointure du recipient, et qu'après (l'ebullition cessée) on distille le reste : on en tirera de f'eau qui tire sur l'aigre, qui finalement (par des distillations réiterées, et vne addition de craye) est convertie en eau insipide, ou on void qu'vne partie s'en va en gas, et l'autre en cau. Donc le gas des sels n'est materielement que

de l'eau, puis que finalement il retourne en eau. Ce qui môntre euidemment, qu'il est impossible aux écoles de connoître la nature, les causes, les différences, et les proprietez des corps : ni la vraye Philosophie sans l'exercice de la chimie (1) ».

On aurait pu croire que Van Helmont classait les gaz comme nous le faisons; qu'après avoir différencié de l'air ordinaire l'esprit sylvestre, après avoir distingué le gaz inflammable de celui qui ne l'est pas, il allait faire des fluides aériformes un ordre spécial. Il nous avait déclaré que l'eau et l'air ne sont pas mutuellement transformables; mais il ne prend pas garde à ce qu'il vient de nous démontrer, à savoir que le gaz du sel se réduit en eau. Et, au fait, puisqu'il nous a démontré que le bois, fait avec de l'eau, se résout en gaz, comment aurait-il pu échapper à cette conséquence que l'eau se résout en gaz? Mais ici il est question du gaz et non pas de l'air commun. Nous devrions donc, en logique, admettre que Van Helmont établissait une différence essentielle entre l'air et l'esprit sylvestre.

Mais laissons à son œuvre son imprécision; voyons-la dans son cadre, et aussi dans sa tendance : le génie d'un expérimentateur se manifeste autant dans sa méthode que dans ses résultats.

## III. - Robert Boyle (1626-1691).

Robert Boyle est né en Irlande le 25 janvier 1626. À la tête d'une fortune considérable qu'il mit au service de la science, il fut toujours aussi modeste dans ses rapports avec les hommes que prudent dans la discussion des phénomènes de la nature. Il s'appelle lui-même le chimiste sceptique; et ce scepticisme est la caractéristique de son œuvre chimique, plus doctrinale que vraiment créatrice. Torricelli (1608-1647) avait découvert le baromètre; il appartient à Boyle d'avoir formulé la loi qui porte souvent le nom de Mariotte dix-sept ans avant lui, et d'avoir fait ressortir toutes les conséquences de la notion fondamentale mise en lumière par le physicien italien.

A ce moment, les savants étaient vacuistes ou plénistes,

<sup>(1)</sup> Ortus medicinæ (Elzevir, 1648, p. 109, § 37). Trad. Le Conte.

comme on avait été quelques siècles auparavant nominaliste ou réaliste. Descartes par exemple est pléniste. Boyle se garde bien de discuter philosophie : il cherche.

Otto de Guericke avait trouvé les fameuses hémisphères de Magdebourg. Aidé d'un habile constructeur, son compatriote Hook. Boyle établit une nouvelle machine pneumatique. Elle le conduit à énoncer d'une manière définitive la notion de la pression atmosphérique. l'existence de l'air, son rôle dans la respiration et la combustion, à découvrir la loi dite de Mariotte, et à relier enfin l'expérience de Torricelli aux phénomènes analogues que l'on peut réaliser avec le nouvel instrument. L'admirable enchaînement de ces conséquences est bien de nature à nous frapper. Boyle se montrera plus profond physicien que chimiste; mais n'oublions pas que, sur la première de ces sciences. Galilée a déjà mis l'empreinte de son génie.

Hawkesbee avait constaté que l'air, mis en contact suffisant avec des métaux incandescents, devenait irrespirable (1). Boyle met du cuivre au contact de l'ammoniaque dans un espace d'air confiné; il remarque que l'élasticité de ce dernier diminue. Nous savons que l'oxygène de l'air est absorbé dans ces conditions. Boyle constate que cet air est devenu irrespirable : ses réactifs ordinaires, les souris et les oiseaux, le lui démontrent d'une manière indubitable.

Malheureusement Boyle a arrêté là l'application très ingénieuse de ses expériences pneumatiques dans ce nouveau domaine. Mais ne s'est-il pas singulièrement approché de la connaissance de l'air atmosphérique? N'a-t-il pas établi son rôle dans la respiration et la combustion, et, mieux avisé sur ce point que Van Helmont, opéré un progrès fondamental?

Cep endant les conséquences, qui nous semblent à nous ressortir d'une manière si simple et si claire de ces expériences, n'apparaissent pas telles à Boyle lui-même. Il considère l'air comme formé de trois espèces de molécules : 1º les exhalaisons des eaux, des minéraux, des végétaux et des animaux; 2º les effluves

F. Horren, Histoire de la Chimie, I. II, p. 157. Paris, Didot, 1866;vol.

magnétiques émises par la terre et produisant la lumière par leur choc avec les émanations des astres: 3º la portion dilatable et compressible de l'air.

Il a préparé, par l'action de l'acide vitriolique sur le fer, un gaz que, plus heureux que Van Helmont, il a su recueillir; mais la nature de cet hydrogène lui a échappé; il le considère comme de l'air (air generated de novo) (¹).

A cette époque, on trafiquait des recettes chimiques. Et pourquoi aurait-on donné pour rien le secret qui devait assurer à son détenteur la richesse, la jeunesse éternelle avec le bonheur par-dessus le marché! C'est ainsi que Boyle, qui s'était occupé des « phosphores naturels » et des « phosphores artificiels », avait acheté à un certain Krafft quelques indications assez vagues au sujet du secret de Brand. Krafft était venu en Angleterre, et y avait, paraît-il, gagné beaucoup d'argent à exhiber un phosphore nouveau qui, contrairement au phosphore de Baudouin (nitrate de chaux calciné) ou de la pierre de Bologne (sulfure de baryum), n'avait pas besoin d'être exposé au soleil pour luire dans l'obscurité. Boyle prépara à nouveau ce corps précieux au moyen du résidu de l'évaporation de l'urine, et son habileté expérimentale s'affirma par la découverte de l'hydrogène phosphoré.

D'autre part, il a contribué à introduire dans la pratique de la Chimie ce que nous appelons des réactifs. Au cours de ses travaux sur l'arsenic blanc, qu'il considère comme un acide, il utilise la solution de sublimé corrosif qui lui donne un précipité blanc (chlorure mercureux). Il propose la teinture de noix de galles pour reconnaître le fer, le sirop de violettes pour l'acidité et l'alcalinité, l'ammoniaque pour le cuivre, le nitrate d'argent pour le sel marin. Son nom est resté attaché à l'un de nos réactifs les plus usités, le sulfhydrate d'ammoniaque (teinture de Boyle).

En 1661, il publie sous l'anonymat un opuscule intitulé : The sceptical chymist : or chemico-physical Doubts and Paradoxes touching the experiments whereby vulgar Spagyrits are

<sup>(1)</sup> Lec. ett., p. 1654.

wont to endeacour to coince their salt sulphur and Mercury to be the true Principles of things. Le Livre eut un immense succès en Angleterre et sur le continent; une traduction latine n'eut pas moins de douze éditions. Comme l'indique son titre, c'est un Ouvrage de pure discussion; l'auteur lui a donné la forme de dialogues; ses interlocuteurs défendent tour à tour les éléments d'Aristote, et les trois principes admis par Paracelse, tandis que Boyle, représenté par Carnéades, rejette sans condition toutes les notions philosophiques de ce genre.

D'abord, la Chimie est une science indépendante, et qui a un but plus élevé que celui de faire de l'or; elle n'est pas nécessairement liée aux destinées de la Médecine.

· Je voudrais bien savoir, dit-il, comment on parviendrait à décomposer l'or en soufre, mercure et sel; je m'engagerais à payer tous les frais de cette opération. J'avoue que, pour mon compte, je n'y ai jamais réussi. »

Boyle rejette avec la même netteté les éléments d'Aristote : il n'est pas plus péripatéticien que spagyriste. On pourrait préciser son rôle dans l'Histoire, en disant qu'il considère comme élément ce qui est indécomposable; aux notions abstruses de la philosophie, il substitue une vérité concrète; cette vérité est à trouver, et Boyle la propose comme but à une science nouvelle dont il proclame l'indépendance.

Il n'a évidenment pas découvert les faits expérimentaux que notre notion d'élément représente : il n'était pas au pouvoir de la science de son époque de le faire. Il n'a même pas cherché à soumettre à l'épreuve de l'expérience ces entités, et notamment l'eau et l'air, qui avaient encore en elles plus d'un siècle de vitalité. Ayant cotoyé de si près la connaissance de la composition de l'air atmosphérique, il s'est montré dans l'étude de cette question chimiste moins avisé que pénétrant physicien.

Bien plus, il est suggestionné par l'existence d'une matière unique primordiale (1). Ses notions ne sont cependant pas bien claires. Il est très possible, dit-il, que tel corps composé ren-

H. Kore, B itráge z. Ges. d. chem., t. 111, p. 169, Brunswick, Vieweg, 1874.

ferme seulement deux éléments particuliers; tel autre, trois; tel autre, quatre, etc.; de manière qu'il pourrait y avoir des substances qui se composeraient chacune d'un nombre différent d'éléments. Bien plus, tel composé pourrait avoir des éléments tout différents, d'après leur essence, de ceux d'un autre composé, comme il y a des mots qui ne renferment pas les mêmes lettres que d'autres mots (1). Pour lui, le fer, l'or, le mercure et les métaux sont des corps composés.

Mais le seul énoncé du problème formulé par Boyle valait une révolution, et l'une des plus fécondes qui se soient produites dans la science chimique. Chez son ainé Van Helmont, la doctrine est mauvaise; son esprit est encombré par tout le fatras de la science du moyen âge; aucun homme à ce moment et dans son milieu n'aurait peut-être pu s'en dégager. Boyle a eu le bonheur de naître 50 ans plus tard, dans un siècle où tout était remis en doute. Van Helmont a vécu sous l'inquisition. sous Albert et Isabelle; à tout moment il doit se demander dans ses écrits si ses idées et ses expériences sont bien conformes aux livres saints. Boyle vit dans un milieu tout différent; sa société aime le paradoxe (2); il n'a presque pas de mérite à être sceptique. Le chimiste flamand a fait peut-être plus que le chimiste anglais dans le domaine de la philosophie scientifique en rayant le feu de la liste des éléments, d'autant plus que ce résultat est le fruit d'une méthode expérimentale toute nouvelle; mais Boyle a une idée plus claire et qui nous paraît plus élevée. Chez lui, le physicien aide le chimiste. Van Helmont, au contraire, n'a pour lui que sa naïve expérimentation; elle ne doit rien à l'impulsion de Galilée. Mais quels progrès immenses la Chimie n'aurait-elle pas réalisés, s'il avait été donné à ces deux grands hommes de se connaître, et de faire converger vers un même but les efforts de leur génie!

Encore un mot au sujet de Boyle. Plusieurs fois, au cours de cet Ouvrage, nous avons cherché à démontrer que, pour juger la Chimie ancienne, le problème de la transmutation doit être

<sup>(1)</sup> F. Hoefer, Histoire de la Chimie, t. II p. 150. Paris, Didot; 1866.

<sup>(2)</sup> Thorpe, Essais in historical chemistry.

tenu à part des notions philosophiques qui encombraient la science. Il suffirait, pour s'en convaincre, de citer l'exemple de Boyle qui, malgré son scepticisme et sa logique, n'a pas renié le rêve du moyen âge.

Je fis, dit-il, avec l'huile rectifiée du beurre d'antimoine et l'esprit de nitre une « menstrue très acide », propre à dissondre les corpuscules de l'or; ensuite je fis fondre une certaine quantité d'or avec 3 ou ; fois son poids de cuivre; cet alliage fut dissous dans l'eau forte de manière que tout l'or se déposât sons forme de poudre. Cette poudre, ayant été fondue en un petit culot, fut traitée par une grande quantité de « menstrue très acide » où elle se dissolvait lentement. Enfin il resta au fond de la liqueur un dépôt considérable d'une poudre blanche insoluble dans l'eau régale. Cette poudre, fondue avec du borax ou tout autre flux convenable, donna naissance à un métal malléable, blanc comme de l'argent; enfin, il fut établi par sa dissolution dans l'eau-forte que c'était de l'argent véritable (¹). »

## IV. Autres chimistes de la réforme expérimentale.

On se ferait assurément une idée bien fausse de l'histoire, si l'on se contentait d'étudier les œuvres des plus grands maîtres. Quelque précaution que nous prenions à l'égard de nos propres jugements, nous sommes toujours trop tentés d'examiner la science des anciens à la lumière de nos principes actuels. Nous les voyons en quelque sorte venant à nous, et, sans le vouloir, nous rectifions la route qu'ils suivent, ne tenant pas toujours un compte suffisant des faux pas qu'ils font. Au contraire, pour avoir la sûreté de jugement requise, nous devrions arriver a faire table rase de nos idées modernes, nous mettre à leurs côtés, et chercher avec eux à découvrir la lumière vers laquelle nous devons nous diriger. Les contemporains, eux, n'ont pas au les œuvres des maîtres comme nous les voyons. Leur esprit, il est vrai, est sous l'empire de préjugés; mais, si nous savons tenir compte de cette circonstance, leur jugement aura plus

<sup>1.</sup> Horris, lac vit., 1 H, p. 166.

de vérité historique que bien des nôtres. Nous allons tâcher d'interroger ces contemporains.

Van Helmont et Boyle sont des isolés. Cinquante ans les séparent, tandis que, par exemple, tous les grands expérimentateurs qui révolutionneront la Chimie à la fin du xviii siècle verront le jour en moins de quinze ans. Leur œuvre est plutôt fragmentaire. Leur méthode tâtonne encore: elle suit de trop loin le glorieux exemple de la Physique.

D'autres recherches isolées, d'une grande fécondité, mais venues en quelque sorte avant terme, pourraient être citées dans ce curieux siècle de gestation chimique, où nous croirions voir éclore à plusieurs reprises la découverte qui a illustré le nom de Lavoisier.

Mayow (1645-1679), travaillant dans la direction de Boyle. découvre que l'air contient un principe que l'on retrouve dans le salpêtre et qui provoque la calcification des métaux.

Jean Rey, médecin-chimiste périgourdin, mort vers 1645, se recommande par la saveur de son esprit. l'originalité de ses expériences et la profondeur des conséquences qu'il en déduit. En 1630, il publie : Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine (1).

« A cette demande doncques, appuyé sur les fondements ja posez, je responds et soustiens glorieusement que ce surcroit de poids vient de l'air, qui dans le vase a esté espessi, appesanti, et rendu aucunement adhésif par la véhémente et longuement continue chaleur du fourneau; lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menues parties. »

Ses aperçus sur la pesanteur de l'air ne sont pas moins intéressants :

" Balançant l'air dans l'air mesme, et ne luy trouvant point de pesanteur, ils ont creu qu'il n'en avoit point. Mais qu'ils balancent l'eau (qu'ils croyent pesante) dans l'eau mesme, ils ne lui en trouveront non plus : estant très véritable que nul element pese en soi-mesme. Tout ce qui pese dans l'air, tout

<sup>(1)</sup> Bazas, in-80, 124 pages, 1630. Réimpr. Paris, in-80, 1777 et vers 1900.

ce qui pese dans l'eau, doibt sous esgal volume contenir plus de poids pour le plus de matière) que ou l'air ou l'eau, dans lesquels le balancement se pratique.

Remplissez d'air à grande force un ballon avec un soufflet, vous trouverez plus de poids à ce ballon plein qu'à lui-mesme étant vide (1). »

Mais Jean Rev est l'ainé de Boyle. Demandons à un homme de la génération suivante quelle répercussion ont trouvé dans le monde savant les idées de chimiste sceptique. Adressonsnous à Nicolas Lemery (1645-1715), les nombreuses éditions de son Cours de chymie, le succès extraordinaire des leçons qu'il professait dans son laboratoire de la rue Galande (2) nous le recommandent entre tous pour nous donner l'opinion de son siècle. Il n'a d'ailleurs pas d'idées particulièrement originales, et, s'il a fait des découvertes, ce n'est guère plus que le « volcan de Lemery ». Mais c'est un praticien consommé, un esprit logique, adversaire décidé des amphigouris de l'alchimie, ne croyant absolument à rien des soi-disant résultats merveilleux de cet « art sans art, dont le commencement est de mentir, le milieu de travailler, et la fin de mendier ». Sa seule devise est : · Je tâche de me rendre intelligible». Et il l'applique à notre grande satisfaction.

La Chimie est pour lui « l'art qui enseigne à séparer les différentes substances qui se rencontrent dans un mixte », et précisément nous allons lui demander que sont ces « mixtes » et ces « composés » dont Van Helmont nous a déjà parlé, mais sans les définir.

Centens par les mixtes, les choses qui croissent naturellement, à scavoir les minéraux, les végétaux, et les animaux. Sous le nom de minéraux je comprens les sept métaux, les minéraux. les pierres et les terres... (3) « Le métal est la partie la plus digérée, la mieux liée et la plus cuite des minéraux (3). »

Morris, Histoire de la Chimie, 2º (dition, t. II, p. 247.

H.J. B. Demys, Philosophie chimique, p. 64, Paris, 1836.

N. L. Lyman, Coms de Chymic, 9º édition, p. 2. Paris, Michallet; 1687.

<sup>4</sup> Ibid , p. 54.

- « Des principes de la chymie (¹). Le premier principe qu'on peut admettre pour la composition des mixtes est un esprit universel qui, estant répandu par tout, produit diverses choses selon les diverses matrices ou pores de la terre dans lesquels il se trouve embarrassé : mais comme ce principe est un peu métaphysique, et qu'il ne tombe point sous les sens, il est bon d'en établir de sensibles : je rapporteray ceux dont on se sert communément.
- Comme les Chymistes en faisant l'Analyse de divers mixtes, ont trouvé cinq sortes de substances, ils ont conclu qu'il y avoit cinq principes des choses naturelles. l'eau, l'esprit, l'huile, le sel, et la terre. De ces cinq, il en a trois actifs, l'esprit, l'huile et le sel; et deux passifs, l'eau et la terre. Ils les ont appelez actifs, parce qu'estant dans un grand mouvement, ils sont toute l'action du mixte. Ils ont nommé les autres passifs, parce qu'étant en repos, ils ne servent qu'à arrester la vivacité des actifs.
- » L'Esprit, qu'on appelle Mercure, est une substance subtile, pénétrante, légère, qui est plus en agitation qu'aucun des autres principes : c'est luy qui fait croître les mixtes en plus ou moins de temps, selon qu'il s'y rencontre en petite ou en grande quantité: mais aussi par son trop grand mouvement, il arrive que les corps où il abonde, sont plus sujets à la corruption; c'est ce qu'on remarque aux animaux et aux végétaux. Au contraire, la plupart des minéraux où il est en petite quantité, semblent incorruptibles; il ne se peut tirer pur des mixtes, non plus que les autres dont nous allons parler : mais ou il est enveloppé dans un peu d'huile qu'il enlève avec luv, et alors on le peut appeller Esprit volatif. comme sont les esprits de vin. de rose, de romarin. de genièvre : ou bien il est embarassé dans les sels qui retiennent sa volatilité, et alors on le peut appeller Esprit fixe, comme sont les esprits acides de vitriol, d'alun, de sel, etc.
- L'Huile qu'on appelle Soulfre, à cause qu'elle est inflammable, est une substance douce, subtile, onctueuse, qui sort

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 2

après l'esprit. On dit qu'elle fait la diversité des couleurs et des odeurs : selon qu'elle est disposée dans les corps, elle fait leur beauté ou leur difformité, liant les autres principes : elle adoucit aussi l'acrimonie des sels et en bouchant les pores du mixte, elle empèche qu'il ne s'y fasse corruption, ou par le trop d'humidité, ou par la gelée; c'est pourquoi plusieurs arbres et plantes qui abondent en huile, durent plus longtemps que les autres en verdeur, et résistent à toute la rigueur des mauvais temps. Elle se tire toujours impure des mixtes; car ou elle est mèlée avec des esprits, comme les huiles de romarin et de lavande, qui nagent sur l'eau, ou elle est remplie de sel qu'elle entraine dans la distillation, comme les huiles de buis, de gayac, de girofle, qui se précipitent au fond de l'eau à cause de leur pesanteur.

Le sel est le plus pesant des principes actifs, on le tire aussi ordinairement le dernier : c'est une substance incisive et pénétrante qui donne la consistence et la pesanteur au mixte : il le préserve de pourriture, et il excite les diverses saveurs selon qu'il est différemment mélangé..... Etc.

Remarques (1). Le nom de Principe en Chymic, ne doit pas estre pris dans une signification tout à fait exacte; car les substances qu'on appelle ainsi, ne sont Principes qu'à nostre égard et qu'entant que nous ne pouvons point aller plus avant dans la division des corps : mais on comprend bien que ces principes sont encore divisibles en une infinité de parties qui pourraient à plus juste titre estre appellez Principes. On n'entend donc par principes de Chymic que des substances séparées et divisées autant que nos foibles efforts en sont capables : Et comme la Chymic est une science demonstrative, elle ne recoit pour fondement que celuy qui luy est palpable et demonstratif. C'est à la vérité un grand avantage que d'uvoir des principes si sensibles, et dont on peut raisonnablement être asseuré, etc.

Un trouve |2 raisément les cinq Principes dans les animaux

<sup>&</sup>quot; Lac. at., p. ).

<sup>.</sup> I had. p.

et dans les vegetaux, mais on ne les rencontre pas avec la même facilité dans les mineraux : il v en a même quelques uns, comme l'or et l'argent, desquels on ne peut pas en tirer deux, ny faire aucune separation, quoy que nous disent ceux qui recherchent avec tant de soin, les sels, les soulfres et les mercures de ces métaux. Je veux croire que tous les Principes entrent dans la composition de ces mixtes, mais il n'y a pas de conséquence que ces principes soient demeurez en leur premier état, et qu'on les en puisse retirer; car il se peut faire que ces substances qu'on appelle Principes, se soient tellement embarassés les unes dans les autres, qu'on ne les puisse pas séparer qu'en brisant leurs figures. Or ce n'est qu'à raison de leurs figures qu'ils peuvent estre dits sels, soulfres et esprits. Si vous mêlez par exemple un esprit acide avec le sel de tartre, ou avec quelqu'autre alkali, les pointes de l'acide s'embarassent de telle sorte dans les pores du sel, que si par la distillation, vous voulez séparer l'esprit acide comme il estait auparavant, vous n'y parviendrez jamais, il aura perdu presque toute sa force, parce que ses pointes estant brisées dans l'effort qu'elles auront fait, elles n'auront pu conserver la figure aussi penetrante qu'elles avaient. »

Prenons maintenant dans le livre de Lemery quelques exemples de la manière dont la science de son temps applique les principes qui viennent d'être exposés.

- <sup>6</sup> Les anciens prétendent que le bismuth est un étain imparfait; les modernes croient que c'est un regule d'étain préparé artificiellement par les anglais. Il est certain qu'on fait un fort beau bismuth avec l'étain, le tartre et le salpètre (1).
- \* L'étain est une matière melléable sulfureuse et fort facile à fondre (2).
- » Le plomb est un métal rempli de soulfre et d'une terre bithumineuse qui le rend molasse et fort pliant; il y a apparence qu'il contient aussi du mercure.

<sup>(1)</sup> Loc. cit.

<sup>(&#</sup>x27;) Ibid.

· Le fer est un composé de sel vitriolique de soulfre et de terre mal-liez et digerez ensemble.

L'antimoine est un métal composé d'un soulfre semblable au commun et d'une substance fort approchante du métal.

L'arsenie est une matière minérale composée de beaucoup de soulfre et de sel caustique. »

Ce qui nous paraît éminemment instructif dans ce livre de Lemery, c'est que, dès qu'il nous parle de métaux moins oxydables, le soufre, le bitume, lè sel, la terre « mal-liez », tout cela disparaît. Pour l'or, l'argent, le cuivre, le mercure, rien de ces ètres imaginaires n'est mentionné; on s'attend presque à voir formuler pour eux le terme élément.

Mais nous n'en sommes pas encore là, et Homberg (1652-1715), savant hollandais qui était venu se fixer en France, où il avait été nommé chimiste du duc d'Orléans, nous donne, dans l'un de ses nombreux Mémoires présentés à l'Académie royale des Sciences, des renseignements pleins d'intérêt sur le soufre des philosophes. Il nous fait d'abord sur ce sujet un aveu significatif (¹):

Tous les mixtes qui passent par une analyse rigoureuse ou très exacte, perdent, comme nous avons dit, le Souphre principe qui avait composé ces mixtes; en sorte que, plus l'Artiste se met en peine de le débrouiller, moins il le trouve. Nous n'avons donc aucune connaissance positive du Souphre principe par le moyen de nos analyses, ou par la décomposition des mixtes; ce qui m'a fait penser que l'on pourrait peut-être en découvrir quelque chose dans les compositions des mixtes artificiels. En effet, plusieurs opérations de cette nature miont donné des indices que c'est la matière de la lumière qui est notre Souphre principe, et le seul principe actif de tous les mistes.

Mais, tout en cherchant à sauver ce pauvre souphre, Homberg fait l'une des expériences les plus significatives de la Chimie aucienne. Ce seul principe actif de tous les mixtes », au sujet

Homerec, 1705, p. 89. Paris, 1730.

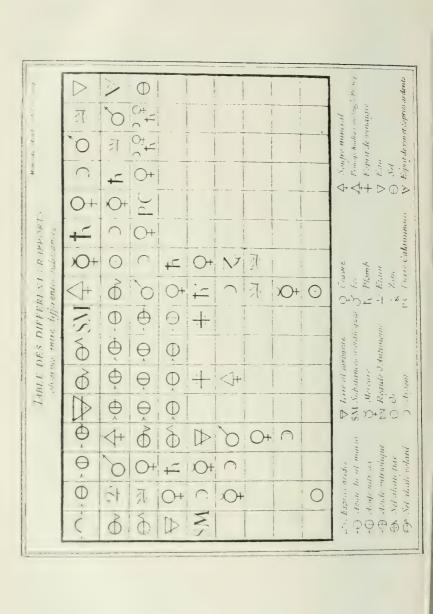
duquel il est bien mieux avisé que ne le sera Stahl, Lavoisier l'appellera bientôt oxygène. Voici comment le chimiste du duc d'Orléans nous en parle :

« Le mercure mis en digestion à une chaleur qui lui convient, sans y ajouter aucune matière sensible, s'arrète peu à peu et ne coule plus, contre le naturel de ce minéral, se changeant en une poudre noire, blanche ou rouge, selon qu'il plait à l'Artiste. Cette poudre devient plus pesante que n'était le mercure mis en digestion...

» Cependant en toute cette opération, il n'y a eu que le feu seul qui ait touché le mercure, non pas immédiatement, mais au travers d'un vaisseau de verre. Nous avons dit ci-dessus que le feu ou la flame n'est autre chose qu'un mêlange de la matière de la lumière et de l'huile du charbon, ou de quelqu'autre corps qui brule; on ne pourra pas dire ici que c'est l'hvile de ce charbon qui a cchausté le fourneau, qui se soit introduit et resté dans le mercure pour le rendre plus pesant, puisque l'huile ne saurait passer par les pores du verre : c'est donc la partie du feu qui s'est séparée de l'huile du charbon, c'est-à-dire la matière de la lumière qui composoit avec l'huile de charbon la flame qui a échauffé le fourneau, et cela doit nécessairement être ainsi, parce qu'aucune autre matière que celle de la lumière n'a pu passer au travers des pores du verre pour se joindre au mercure. Nous pouvons donc être assuré qu'il n'y a que la matière de la lumière seule qui s'est introduite dans notre mercure, que c'est cette matière qui l'a rendu plus pesant et qui l'a changé de nature. »

Un mot de plus, ou plutôt un préjugé de moins, et l'oxygène était découvert. Que notre imagination introduise auprès du fait observé par Homberg une interprétation toute simple des expériences de Van Helmont et de Boyle, et plus rien ne s'opposera à la révolution chimique de Lavoisier. Mais le bon sens français allait bientôt perdre tous ses droits devant le phlogistique.

Avant d'étudier cette célèbre théorie, il importe de mentionner ici un chimiste français qui s'est illustré par une découverte de premier ordre. Si nous suivions exactement l'ordre chrono-



logique, nous devrions le classer dans le Chapitre suivant: mais l'originalité de son œuvre nous permet d'antidater cette étude.

Geoffroy l'ainé (1672-1731) a, sur bien des points, des idées un peu germaniques. Il soutient que le fer, qu'on trouve dans les cendres des végétaux, s'y est formé de toutes pièces, que la matière ne possède en propre que l'étendue et l'impénétrabilité, qu'elle n'a rien d'indestructible, et que l'on peut préparer tous les métaux. Il se montre adversaire acharné des alchimistes cependant (1). Geoffroy fut le premier à énoncer la loi du déplacement d'un corps par un autre dans une combinaison : « Toutes les fois que deux substances, ayant quelque tendance à se combiner l'une avec l'autre, se trouvent unies ensemble, et qu'il en survient une troisième qui ait plus d'affinité avec l'une des deux, elle s'y unit en faisant lâcher prise à l'autre » (1718).

Nous donnons ci-contre une reproduction du tableau dressé par Geoffroy conformément au principe qu'il vient d'énoncer.

### V. - Les Académies.

Le mouvement philosophique de Bacon et de Descartes n'avait fait que suivre l'impulsion expérimentale donnée par les savants. Ceux-ci, cette fois, étaient les maîtres. « Physique, disait Newton, préserve-moi de la métaphysique. »

Il n'en était pas autrement des académies. Quelque précieuses qu'elles aient été pour aider les nouvelles tendances, ce serait méconnaître la vitalité de la réforme expérimentale que de la rattacher à une institution quelconque; ce serait faire tort aux savants, qui ont répondu à l'appel de cette jeune force, que de supposer que les encouragements des princes auraient pu diriger leur volonté et accroître leur travail.

Il n'en est pas moins vrai que, dans chaque pays, il y a une filiation curieuse entre le mouvement expérimental et les nouvelles institutions.

La première impulsion était partie d'Italie. C'est aussi à Rome, en 1603, que se fonde l'Académie des Lincei, qui compta

 $<sup>(\</sup>ensuremath{^{1}})$  Des supercheries concernant la pierre philosophale (1722).

Galilée parmi ses membres. Elle avait bien la tendance nouvelle; des yeux de lynx (lincei) étaient nécessaires pour développer les sciences d'observation.

En 1654 se fondait à Londres le « Collège invisible », probablement à l'instigation de Théodore Haak, allemand résidant à Londres. Boyle devint l'un des adeptes les plus fervents de ces réunions indépendantes, où l'on discutait sur la « nouvelle philosophie ». Ce fut le noyau de la « Royal Society », qui, à partir de 1665, entreprit la publication des *Philosophical Transactions*.

En 1657, le grand duc Léopold de Médicis fondait à Florence l' « Accademia del Cimento », destinée à cimenter les liens entre les travailleurs.

En 1652, le médecin Bausch fonde à Vienne l' « Academia naturæ curiosum ».

En 1666, Colbert organise officiellement l'Académie des Sciences; celle-ci commence en 1699 la publication de ses Mémoires. A l'origine, elle est principalement destinée à des travaux utilitaires (1). Cette institution se rapproche plus du Museum des Ptolemées que de l'École d'Athènes. Les académiciens, devant être à la disposition du Gouvernement, sont généralement choisis en dehors du corps enseignant. Les membres les plus marquants (pensionnaires) ont des appointements; les élèves sont choisis parmi les jeunes gens d'avenir; les associés. classe intermédiaire, reçoivent des jetons de présence et peuvent obtenir des gratifications extraordinaires. Mais les travaux sont imposés; ce sont surtout des travaux d'applications mathématiques; les physiciens, les chimistes et les naturalistes s'occupent de sujets d'un intérêt pratique; nous verrons Lavoisier, par exemple, obéir encore à l'appel de l'Académie en répondant à un desideratum relatif à l'éclairage de la Ville de Paris.

Au début, les questions étaient posées par les ministres; puis, la science, en se développant, étant devenue plus théorique, ce furent les académiciens eux-mêmes qui durent prendre cette initiative. Un nouveau développement de la science devait

<sup>1</sup> Lavissi et Rambaud, Histoire générale, t. VI, p. 397.

plus tard condamner ce rôle des questions académiques : de plus en plus on laissa au savant la liberté de son choix.

Au début de la Renaissance scientifique, cependant, les académies firent chose utile en tenant les savants sous tutelle; la direction philosophique de la Chimie ne s'était pas encore dégagée; la plupart des Ouvrages n'étaient, comme celui de Lemery, que des recueils méthodiques de recettes. D'ailleurs, les Mémoires qui arrivaient en réponse aux questions posées provoquèrent la naissance des publications académiques. Celles-ci devinrent par la suite de véritables journaux scientifiques, étape nécessaire pour arriver aux recueils modernes indépendants.

-000-

## CHAPITRE IV.

LE PHLOGISTIQUE DE STAHL.

On sait en quoi consiste le phlogistique de Stahl. Cherchant à le définir avec nos idées modernes, nous pourrions dire que cette théorie regarde les chaux comme des corps simples, tandis que les métaux sont réputés des combinaisons du phlogistique. Mais à l'origine, et notamment du vivant de Stahl, cette conception n'était, ni aussi simple, ni aussi nette. Hâtonsnous de dire qu'il est particulièrement difficile d'en découvrir l'origine historique, de rattacher à un nom ses incontestables mérites, et de suivre avec exactitude ses multiples transformations.

Pour essayer cette étude, il importe de remarquer avant tout que cette théorie célèbre contient une vérité, l'une des plus grandes de la science, en même temps que l'une des plus grandes erreurs des théories.

La vérité c'est le fait, le rapprochement entre les corps oxydables d'une part, les corps oxydés d'autre part. L'erreur c'est le phlogistique et tout ce qui s'y rattache.

Pour la vérité, elle a joué dans la Chimie antique un rôle si important, elle a été cotoyée de si près, non seulement par les contemporains de Becher, mais encore par Paracelse pour ne citer que lui, qu'il nous paraît impossible d'en reporter tout le mérite sur un seul nom.

Quant au phlogistique, il est vrai que ce mot est si intimement uni au nom de Stahl, que cette réunion seule semble avoir résolu la question historique. Mais, ici encore, le mot nouveau n'est qu'une simple modification, mise au goût du jour, des anciennes imaginations des alchimistes.

Le nom de Kunckel (1630-1702) mérite d'être cité à ce propos.

Contemporain de Lemery, mais vivant en Allemagne comme Stahl, il nous donnera une impression meilleure des idées médiocres qui ont pu exercer une influence sur ce dernier. Les historiens émettent à son sujet des opinions qui ne sont pas toujours concordantes. Pour Hoefer, esprit aussi sage que Boyle lui-même, il se serait montré résolument hostile aux idées alchimiques (1). H. Kopp (2) nous semble avoir raison de prétendre au contraire qu'il a été convaincu jusqu'à son dernier jour de la possibilité de faire de l'or et qu'il s'est trop souvent essayé au grand art. Empruntons au même historien un aperçu des idées de ce chimiste:

« Il n'est pas satisfait des idées que l'on professe en général au sujet des principes. Avec une connaissance plus ou moins grande des faits, des arguments bons ou médiocres, il combat aussi bien les éléments d'Aristote que ceux de Paracelse, sans épargner les idées de Van Helmont. Il est intéressant notamment de voir comment et jusqu'où il combat les principes si généralement admis de Paracelse : l'idée que les métaux et les minéraux seraient formés de trois principes, le soufre, le mercure et le sel, que le soufre notamment serait contenu dans les métaux qui leur devraient, ainsi que les minéraux, leur couleur et leur saveur, enfin que ce que l'on appelle mercure entre dans la substance fondamentale des plantes et des animaux.

» C'est très bien: mais dès qu'il s'agit non plus seulement de renier les anciens principes mais de remplacer par des meilleurs ceux qui sont devenus inacceptables, Kunckel se montre très faible. Son exposé est si confus, son expression si flottante qu'il serait extrèmement difficile de déduire une notion des idées qu'il énonce. Les chapitres de ses écrits où il traite de généralités sont vraiment désespérants, ses idées sur la composition élémentaire des corps ne sont pas plus exactes

<sup>(1)</sup> F. Hoeres, Histoire de la Chimir, a vol., t. II, 1866, p. 198-199; Paris, Didot.

<sup>(2)</sup> H. Kopp, Beiträge z. Ges. d. Chem., t. III, 1875, p. 195-196; Brunswick, Wieweg.

que celles des autres chimistes de son époque même sur les points où elles ont avec elles les plus grandes divergences. L'eau, le sel et la terre seraient les substances fondamentales de tous les corps; il parle de ce qu'il appelle eau, c'est-à-dire une matière onctueuse et visqueuse, comme d'un principe matériel unique. Le mercure aurait pour principe une terre visqueuse; l'eau et le sel seraient aussi constitués par une matière visqueuse. Quant aux autres métaux, ils sont formés, soit par une terre, un sel et une matière onctueuse, soit de terre, de sel, et de mercure; ou bien ils contiennent (à l'exception de l'or cependant) un sel cru et composé et un autre acide et froid, ainsi qu'une terre morte et un mercure vivant. Nous apprenons que les sels d'or peuvent transformer en argent plus de mercure que les sels des autres métaux; que dans le cuivre, la terre et le sel sont plus lourds que dans l'argent (l'argent est précipité de ses solutions par le cuivre); que l'argent est formé en grande partie de mercure; que le fer contient une terre plus lourde que l'or, l'argent et le mercure (1). Les différences entre les métaux est attribuée, tantôt à leur teneur en mercure, tantôt à la nature de leur sel doublé, tantôt à la subtilité plus ou moins grande de leur terre (2). La teneur des métaux en soufre est, comme nous l'avons vu, l'objet de conclusions nettes; sur la teneur en mercure, il n'est pas moins allirmatif : c'est lui qui procure la malléabilité aux métaux. Kunckel affirme que l'on peut préparer le mercure avec les autres métaux.

Le soufre qui contient entr'autres quelque chose de gras n'est pas pour lui un principe chimique et il combat l'opinion que tout phénomène de combustion soit du à la présence de scufre. La combustibilité des corps est due à quelque chose

<sup>[9]</sup> On comparera avec intérêt ce que Kunckel nous dit ici des métaux a ce que Lémery nous a enseigné sur le même sujet dans le precédent Chapitre.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Nowi le texte de la phrase de II. Kopp . Für die Verchiedenheit des Metalles werd bald angegeben, das darauf beruhe, wie dieselben « wegen three salts dublicati und weniger oder mehrer zarten terra differiren » bald des verschiedene Gehalt der Metalle an Mercurius hervorgehoben.

qu'il appelle tantôt une substance grasse, tantôt une matière onctueuse ou visqueuse. Cette terre visqueuse se transforme par la calcification; mais ce phénomène se produit sans l'intervention expresse du principe du métal, c'est-à-dire du mercure qu'il contient. On croyait que l'augmentation de poids que subissent les métaux dans la calcification était due à une absorption de la matière pesante du feu. Kunckel rejette cette explication. Celle qu'il propose est basée sur une grossière confusion des deux notions qui se rattachent au terme « lourd », la densité et le poids, et sur l'erreur que le métal diminuerait de volume dans la calcification (¹). »

Nous ne pouvons donc voir en Kunckel un émule de Boyle; il n'a pas profité davantage des enseignements de Van Helmont; il se montre même bien inférieur au modeste Lemery sur les points de théorie générale.

Becher [Joachim (1635-1682)] n'a pas été plus que lui révolutionnaire, voire même progressiste. D'ailleurs, il fut toujours un malchanceux. Forcé à l'âge de treize ans de donner des leçons pour soutenir sa mère et ses frères; aigri par la rudesse de la vie, il conserva toujours un caractère chagrin. A force de travail et d'énergie, il avait obtenu une chaire à Mayence; mais il ne sut pas profiter de ce succès, abandonna sa place comme d'autres qu'il obtint par la suite; il se réfugia en Hollande où il proposa aux États généraux un procédé pour retirer l'or des dunes; il passa ensuite en Angleterre où il mourut en 1682.

« Bon péripatéticien, mauvais chimiste, et réciproquement », nous dit-il. Mais cela fait plutôt l'effet d'un écho que Becher répète. Il voudrait renier, il est vrai, Aristote et ses éléments, mais il donne un regain à la conception iatrochimique de soufre, mercure et sel. Dans son Ouvrage célèbre Physica subterranea que Stahl qualifiait de « opus sine pari », il admet l'existence de trois terres : 1° la terre combustible (terra pinguis); 2° la terre vitrifiable; 3° la terre mercurielle. Il n'y a là rien de par-

<sup>(1)</sup> H. Kopp, Beiträge z. Ges. d. Chem., t. III, p. 197-201, Braunsweig, 1875. Nous renvoyons à cet Ouvrage pour toutes les notes qui accompagnent la citation que nous en extrayons.

ticulièrement neuf; la philosophie n'a rien imaginé de plus inexact. D'ailleurs, en général, l'œuvre de Becher n'excite guère l'admiration des historiens, et ce qu'ils nous disent des obscurités de son style n'est pas pour encourager la lecture de ses écrits. Ils seraient apparemment tombés dans un irrémédiable oubli si, de la terre combustible de Becher, n'était sorti le phlogistique destiné à perpétuer le nom de Stahl.

Les théories, pour être admises par les masses, demandent à être présentées avec autorité. Un esprit chagrin, un savant méconnu, ne pouvait donner au système nouveau le crédit dont

il avait besoin pour affirmer sa fécondité.

Stahl, né à Anspach en 1660, professeur d'abord à Halle, puis à Berlin où il mourut en 1734, avait en partage tout ce qui manquait à Becher. Professeur éminent, travaillant luimème à la tête d'une école expérimentale de premier ordre dont devaient sortir des chimistes habiles (Juncker, Pott, Neumann, Eller, Marggraf), il possédait cette autorité qui s'accorde plus facilement à l'âge et à la situation qu'à l'originalité des découvertes. Ayant voué à son maître un respect et une affection sans limites, il se plaisait à répéter: « Becheriana sunt quæ prejero ». Des aveux de ce genre sont toujours sincères. La théorie devait bénéficier d'un si grand désintéressement.

Nous nous rappelons que Van Helmont nous a parlé des mixtes et des composés. Lemery nous a défini ce qu'il entend par mixte. Un composé est quelque chose de plus complexe (¹). Van Helmont retenait des éléments d'Aristote l'air et l'eau; il ne regarde pas la terre comme un principe puisque l'eau se change en terre. Nous avons vu que Lemery n'a pas été aussi avisé: il a choisi l'eau et la terre; Becher et Stahl ne le seront pas mieux que lui; l'air est négligé par les chimistes, la terre est ce qui accapare leur attention : on prétend toujours abstraire l'aspect des corps.

Écoutons comme on définit les terres du temps de Stahl :

II. Kopp Jac. en l'ange les principes considérés à cette époque en obts que s'oluments d'Aristote) et chimiques (sel, huile, esprit). Les composes serarent une contelle combinaison a'un mixte avec un principe.

« Sonsten ist aus den angeführten alterationibus metallorum zu notiren dass in den metallis imperfectis dreyerley Substantia vorhanden sey: 1° ein quasi superficialis cohæsionis quæ et ea propter omnium prima abit, silicet, substantia inflammabilis seu φλογιστον; 2° substantia colorans, quæ apparet in coloratis horum metallorum vitris, und endlich; 3° substantia crudior, und diese sonderlich in den crassioribus metallis, Eisen und Kupfer zu finden.»

Cette citation nous empêche de donner du phlogistique une définition trop simple dans le genre de celle que nous énoncions au début de ce Chapitre: elle montre ce que la théorie nouvelle doit aux idées arriérées de Becher. D'après H. Kopp (1), il ne faut cependant pas voir le style de Stahl lui-même dans ce mélange de latin et d'allemand dont la bizarrerie a été souvent considérée (2) comme caractéristique de l'auteur du phlogistique.

Nous résumerons les idées de Stahl d'après deux historiens dont les idées générales sur l'histoire méritent en général notre confiance. Voici d'abord ce que dit Hoefer (3):

« Le feu (calorique) se présente dans deux états différents: 1º à l'état de combinaison; 2º à l'état libre. Tous les corps renferment en eux un principe de combustibilité; c'est leur combinàison avec le feu qui les rend combustibles; c'est ce feu ainsi fixé ou combiné qui a été appelé phlogiston. Or ce principe, insaisissable à l'état de combinaison, ne devient appréciable à nos sens qu'au moment où il quitte ses liens et se dégage d'un corps quelconque. Il reprend alors ses propriétés ordinaires que tout le monde connaît; il constitue le feu proprement dit. accompagné de lumière et de chaleur, La combustion n'est autre chose que le passage du feu combiné (phlogistique) à l'état de feu libre. Tous les corps se composent donc, en

<sup>(1)</sup> H. Kopp, Beiträge, t. III, p. 212.

<sup>(2)</sup> J.-B. Dumas, *Philosophie chimique*, p. 76, Paris, 1836. — F. Hoefer, *Histoire de la Chimie*, t. II. p. 396. D'après Kopp, ce mélange des deux langues proviendrait de notes prises aux leçons et serait le style des imitateurs.

<sup>(3)</sup> Histoire de la Chimie, t. II, p. 398.

dernière analyse, d'un principe inflammable ou phlogistique et d'un autre élément qui varie suivant les espèces. Plus un corps est combustible ou inflammable, plus il est riche en phlogistique.

» Le charbon, les huiles, la graisse, le soufre, le phosphore, etc., sont les substances les plus riches en phlogistique; ce sont aussi les plus propres à communiquer ce principe inflam-

mable à d'autres qui en manquent. »

Nous allons compléter cet aperçu avec les éléments fourni par Kopp dans l'étude très documentée qu'il a consacrée à Stahl. Signalons d'abord que cet historien fait valoir que le chimiste dont il analyse l'œuvre a considéré le principe de combustibilité d'une manière plus abstraite que ses prédécesseurs; cette conception plus abstraite appelait un terme meilleur et celui de phlogistique rencontra l'assentiment général des chimistes (1). Nous nous permettrons d'ajouter que c'est précisément par l'abstraction qu'il contenait que le système nouveau était rétrograde; on abstrait en philosophie, on précise en chimie. Le phlogistique devait être fécond par la généralisation qu'il formulait; mais en cherchant à abstraire la propriété de brûler, comme d'autres avaient tenté de le faire pour la couleur, la saveur, la liquidité, l'onctuosité, etc., Stahl avait introduit dans son système ce qui allait assurer sa ruine après avoir retardé pendant près d'un siècle la marche de la science.

II. Kopp continue l'étude de Stahl comme suit :

Pour qu'un corps soit combustible, il faut qu'il contienne du phlogistique. Bien que la chaleur concourre à la transformation des combinaisons, le feu n'est pas partie constituante des corps composés en ce sens que ceux-ci contiendraient une substance qui serait à l'état libre le feu ou la flamme. Mais les corps combustibles doivent contenir un principe qui, combiné avec d'autres, soit capable de produire par lui-mème le genre de force que nous appelons feu ou flamme. C'est le principal mérite de Becher d'avoir distingué entre le feu lui-mème et

C. H. Kore, Beitrage, t. III. p. 217.

la propriété de brûler comme partie constituante des corps (1). On avait regardé avant lui le feu comme entrant matérielle ment dans le mélange des corps. C'est absolument le même principe qui provoque la combustibilité des corps; dans les trois règnes il est répandu et peut passer de l'un à l'autre. Il est particulièrement enclin à former des composés solides, et Becher, dans son appréciation, a exprimé cela en disant qu'il est de nature terreuse. Stahl estime comme son propre mérite d'avoir mieux connu ce principe, le phlogistique, et constaté sa diffusion. Le phlogistique tout à fait pur ne peut être obtenu ni liquide ni solide; il est à l'état le plus pur dans la suie provenant de la combustion des huiles. Quant à la proportion que les différents corps combustibles peuvent en renfermer, Stahl n'affirme pas qu'elle soit déterminable par le degré de combustibilité; souvent il évalue dans des corps brûlant très facilement une teneur étonnamment petite en phlogistique. Lorsqu'un corps brûle, le phlogistique s'échappe en formant de rapides tourbillons. Mais le phlogistique n'exécute ces mouvements, suivis du phénomène de combustion, que lorsqu'il est combiné avec d'autres; la présence de l'air ou de quelque chose de semblable est indispensable pour que la combustion se manifeste; c'est par lui ou en lui qu'il se divise. La division du phlogistique se manifeste le mieux dans la combustion au sein de l'air. Par certains phénomènes et notamment par fermen tation, il passe dans le règne végétal et le règne animal. Le phlogistique se trouve dans les métaux non nobles à côté d'un principe terreux, la chaux ou les cendres métalliques. Cependant Stahl ne considère pas ces dernières comme comparables au phlogistique par leur simplicité; il les envisage au contraire comme formées de terres plus simples (2). Il n'est pas convaincu de la présence d'une terre mercurielle dans les métaux. La

<sup>(</sup>¹) Cette distinction conduit au côté fallacieux d'une théorie d'ailleurs méritoire dans son ensemble. C'est encore une abstraction. Van Helmont avait été aussi précis qu'expérimental sur ce point. Le point de vue de Kopp ne nous semble donc pas très heureux.

<sup>(2)</sup> Kopp signale que les opinions de Stahl sur ce point se sont plusieurs fois modifiées.

proportion de phlogistique dans les métaux non nobles s'évalue par leur combustibilité spontanée et aussi par leur allure lorsqu'on les chauffe avec du salpètre. Les chaux métalliques ne peuvent ètre transformées en régule que par l'action de substances contenant du phlogistique; c'est par leur phlogistique que ces substances agissent. Stahl sait que la calcification des métaux ne se fait pas en absence de l'air; il sait aussi que le poids augmente dans la calcification, mais ce fait est peu important à ses yeux (1). »

Constatons enfin que, d'après H. Kopp (2), l'origine de la théorie du phlogistique serait l'expérience célèbre de la réduction des sulfates alcalins par le charbon. Le soufre brûle à l'air et se transforme en acide; cet acide a perdu la propriété de brûler, mais on peut la lui restituer, après l'avoir combiné à un alcali, en le calcinant avec du charbon qui rend au soufre son phlogistique. Kopp signale que Stahl ne touche guère, dans ses leçons de 1684, aux questions qui ont illustré son nom. Le phlogistique serait postérieur à l'expérience précédente exécutée en 1697.

Que cette expérience ait instruit Stahl, cela ne veut pas dire nécessairement que d'autres analogues n'aient pas instruit d'autres chimistes avant lui.

Sans méconnaître tout l'intérêt qui s'y attache, sans contester l'enseignement que Stahl y a personnellement puisé, cherchons à rester équitables envers les anciens. Or, il nous paraîtrait tout à fait injuste de prétendre que cette seule expérience, toute instructive qu'elle soit, ait pu être l'avènement de l'un des plus grands faits de l'histoire, la classification en agents d'oxydation et de réduction.

La théorie n'a été que l'interprétation d'une foule d'exemples anciens; l'expérience de Stahl était peut-être le plus complet, il n'était certainement pas le seul. Sans doute, le système nouveau, par la vogue dont il a joui, a attiré plus spécialement encore l'attention des chimistes sur ces phénomènes importants;

<sup>[13]</sup> H. Kure Had., p. 218 à 227. Pour les nombreuses notes, nous renveyons a l'Ouvrage allemand.

<sup>17</sup> Ibid., p. 215, 216.

nous serions tenté de dire que c'est là son principal mérite. Mais il est si évident qu'il faut faire la part des anciens dans ce que l'on considère trop souvent comme la découverte de Stahl, que le phlogistique est une évolution et non pas une révolution, et que, par descendance directe, il vient du soufre des philosophes.

Cependant ce dernier avait aussi amené d'autres déductions. Rappelons-nous l'expérience de Homberg citée au Chapitre précédent (1705). Le chimiste du duc d'Orléans nous paraît plus logique : il considère que la matière de la lumière (tenant lieu du phlogistique de Stahl), au lieu d'être contenue dans le métal qui est combustible, se trouve dans la chaux métallique qui est brûlée. N'est-ce pas la même idée, ou plutôt la même conséquence autrement déduite; et avec cet avantage que le fait expérimental du poids, négligé sciemment par Stahl, conserve chez Homberg toute sa valeur?

La théorie de Stahl n'est qu'une manière d'envisager un problème qui préoccupait beaucoup de chimistes. Si cette théorie avait été formulée à l'origine comme nous l'avons fait au début de ce Chapitre en nous aidant de notre conception moderne, Stahl aurait rendu à la science un service personnel aussi grand qu'incontestable. Mais il ne l'a certainement pas fait : une telle expression n'était pas possible à la science de cette époque. Pour nous, nous hésiterions à suivre Hoefer lorsqu'il nous dit que les corps combustibles (métaux) sont formés de deux principes. Cet historien nous paraît avoir considéré ici la théorie perfectionnée par la génération suivante. Nous préférons ajouter créance au précieux document mis en lunière par Kopp constatant que Stahl au contraire n'a pas considéré les cendres métalliques comme des corps simples, que son opinion a varié plusieurs fois sur ce point vétilleux; ses tergiversations, au sujet du mercure des philosophes, sont incompatibles avec les idées trop modernes que l'on voudrait attribuer à l'auteur du phlogistique. Et la même incompatibilité existe avec la définition latine-allemande que nous avons transcrite plus haut et qui nous paraît en ce sens tout aussi significative que si elle émanait de Stahl lui-même.

Trois quarts de siècle plus tard, lorsque Lavoisier opposera au phlogistique la déduction de ses expériences d'une géniale clarté, nous verrons le monde savant tout entier lui faire opposition. Mais le fondateur de la Chimie moderne heurtera les idées recues; il ne réclamera rien moins qu'une rupture avec le passé.

Stahl n'a pas eu besoin de lutter pour imposer ses idées; elles ont fait fortune toutes seules. C'est qu'elles étaient en connexion étroite avec les théories admises; la movenne des intelligences pouvait s'v adapter sans effort et sans rompre avec ses habitudes de penser. Elles respectaient cette crovance en des éléments imaginaires qui prétendaient même abstraire des propriétés, comme la couleur et la saveur, restées des énigmes pour la science moderne. La théorie nouvelle tolérait toutes les erreurs pour travailler à les effacer. Et les apparences n'étaient-elles pas en sa faveur, lorsqu'elle considérait les métaux comme plus complexes que leurs chaux? Celles-ci sont souvent des composés naturels. Il y avait une certaine logique à croire que l'art y avait introduit quelque chose pour les transformer en métaux et leur donner cette propriété métallique que l'on voulait en quelque sorte personnifier. Ajoutons enfin que les conceptions nouvelles se traduisaient par un mot suffisamment prétentieux. masquant une ignorance profonde de son objet.

L'imprécision même de la doctrine assurait d'ailleurs son succès. « Stahl a considéré le phlogistique comme quelque chose de substantiel; il est loin cependant de regarder un corps quelconque comme phlogistique pur. Ainsi il a préservé la théorie des contradictions qu'elle devait rencontrer plus tard lorsqu'on voulut y voir un corps isolable, par exemple le carbone ou l'hydrogène (1). «

L'historien allemand qui énonce cette appréciation voudrait-il dire que cette imprécision fût un mérite? Toujours est-il que du jour où l'on voulut la faire disparaître, le système fut irrémédiablement condamné.

En effet, tandis que l'on discutait sur le phlogistique, l'expé-

<sup>1</sup> Low. ett. p. 000.

rimentation progressait. Nous chercherons à montrer dans un chapitre ultérieur où nous étudierons l'origine des lois de poids, comment celles-ci ont leurs attaches dans la science anonyme du xviire siècle. L'analyse chimique avait pris un essor très marqué; vers le milieu du siècle, les méthodes quantitatives par précipitation avaient été introduites. C'est cette force-là, et aucune autre, qui a chassé de la science toutes les vieilles conceptions.

C'est l'analyse qui avait prouvé que le bismuth n'est pas un étain imparfait comme le croyait Lemery; c'est elle encore qui avait déclaré chimérique l'existence d'une terre bitumineuse de soufre et de mercure dans le plomb. Toutes ces fausses notions avaient leur origine dans une expérimentation incomplète. L'expérience, et non les théories, devait les faire disparaître une à une.

Le phlogistique a assisté à ce développement; il y a peut-être aidé, mais assurément il en a bénéficié, car c'est lui qui a permis à la théorie de Stahl de s'attribuer à un certain moment la définition moderne que nous donnions au début de ce Chapitre. Stahl n'avait pas dit que les chaux étaient des éléments, mais ses successeurs, subissant la poussée expérimentale, furent fatalement amenés à le dire.

Arrivée à ce point, la science avait fait un pas immense : toutes les entités introduites par les philosophes étaient exclues, on ne parlait plus du mercure et du sel, et, quant au soufre des philosophes, il avait été remplacé par un fantôme qui allait bientôt s'évanouir à son tour.

# CHAPITRE V.

### LA CHIMIE DE LAVOISIER.

La chimie de Stahl, pour devenir la Chimie moderne, avait à réaliser un programme en apparence bien simple : supprimer le phlogistique, considérer les régules comme des éléments, et les chaux comme des corps composés.

Mais, pour atteindre ce but, il était indispensable d'isoler le corps le plus important de la nature, celui qui s'était jusque-là dérobé à toutes les investigations, et qu'on aurait pu appeler l'inverse du phlogistique, l'oxygène. Et cette découverte en provoquait deux autres non moins inportantes, l'analyse de l'air et l'analyse de l'eau, toutes conquêtes d'une science nouvelle, la chimie pneumatique, où l'école anglaise devait affirmer une supériorité qui ne s'est pas démentie depuis.

Cependant, pour extirper de la science le phlogistique, l'effort à faire était d'autant plus considérable, que la théorie de Stahl paraissait plus féconde, et qu'elle recélait une plus grande part de préjugés. Il est vrai que la théorie s'était trouvée condamnée du jour où l'on avait prétendu scruter l'essence de cet agent, le phlogistique, qui jouait dans la nature un rôle aussi important que chimérique. Et l'on peut dire que tous les grands chimistes de la seconde moitié du xviiie siècle, qu'ils se soient ou non rendu compte de la portée de leurs expériences, ont travaillé à sa ruine. Les savants qui ont joué un rôle prépondérant dans la révolution chimique sont :

BLACK	 1728 - 1799
CAVENDISH	 1731-1810
PRIESTLEY	 1733-1804
Schlele,	 1742 1786
LAVOISIER	 1743 - 1794

Stahl etait mort en 1734.

Dans ce Chapitre, nous serons amené à examiner les titres personnels plus que nous ne l'avons fait jusqu'ici. Ce programme nous sera imposé par le génie des savants dont nous aurons à analyser les œuvres et par l'importance des sujets qu'ils ont traités. Nous chercherons, autant que possible, à établir notre argumentation sur des textes. Cela pour permettre au lecteur de se faire une appréciation originale dans le cas où il ne croirait pas devoir se conformer à la nôtre.

### I. - Black.

Joseph Black était né à Bordeaux, de parents écossais, en 1728. Il revint tout jeune en Écosse. Plus tard, après avoir conquis ses grades de docteur en médecine dans les universités de Glascow et Edimbourg, il présenta une thèse brillante : De humore acido a cibis orto, et magnesia alba. On retrouve là, en germe, le point de départ des travaux qui doivent établir la renommée de cet esprit méthodique et persévérant. En 1756, il devint professeur à Glascow, puis à Edimbourg en 1765. C'est en cette ville, en 1799, que se termina sa vie paisible.

Black eut la gloire de donner au gaz sylvestre de Van Helmont le droit de cité dans la science; mais ce titre est peu de chose en comparaison des déductions philosophiques fondamentales que le grand savant écossais tire de ses expériences.

En étudiant la magnésie, terre découverte par Hoffmann (1660-1743), il s'attacha à des recherches sur cette terre (notre carbonate) obtenue par l'action de la potasse (notre carbonate) sur le sel cathartique amer (sulfate de magnésie). Black établit une distinction entre la magnésie (notre carbonate) et la magnésie calcinée (notre oxyde): toutes deux donnent les mêmes sels par l'action des acides; seulement, avec la magnésie calcinée, il n'y a pas effervescence.

Par la calcination, 12 parties de magnésie sont réduites à 5 parties; cependant, il ne se forme aucun fluide aqueux. Black suppose que la perte de poids est due à « une substance aérienne élastique » et que l'effervescence par les acides pourrait bien provenir de l'expulsion d'un air qui serait combiné dans la magnésie.

Pour mieux me corroborer dans mon opinion, dit Black, je réfléchis au moyen de rendre, s'il était possible, à la magnésie calcinée. l'air qu'elle avait perdu par la calcination. Et je me demandai d'abord comment la magnésie avait acquis cet air : elle ne pouvait l'avoir acquis pendant qu'elle était encore combinée avec l'acide vitriolique dans le sel d'Epsom, car l'effervescence que la magnésie produit au contact d'un acide prouve que celle-ci ne peut pas être combinée en même temps avec un acide et avec cet air en question. La magnésie ne peut donc avoir reçu cet air que de l'alcali employé pour la précipiter.

Black prend un poids déterminé de magnésie, la calcine, constate la perte subie, dissout la magnésie calcinée dans l'acide vitriolique et précipite la solution par le carbonate de potasse. Le précipité lavé et séché a le poids de la magnésie mise en œuvre.

Et le gaz, dont il a si rigoureusement démontré l'existence, Black le prépare par l'action des acides sur la potasse (carbonate), la magnésie (carbonate), la pierre calcaire; il lui donne le nom d'air fixé (fixed air) devenu par corruption en français « air fixe ... Bergmann devait proposer plus tard celui d' « acide aérien ». Lavoisier en détermina en 1775 la composition qualitative, puis il lui donna le nom d'acide crayeux, en attendant qu'il prenne, avec la nouvelle nomenclature, celui d'acide carbonique.

Black admet encore que les alcalis sont « en quelque sorte neutralisés » par l'air fixé; que la chaux vive, exposée à l'air fibre, attire peu à peu les particules de l'air fixé; mais que cependant tout air n'est pas de l'air fixé, qu'il y a notamment une distinction entre l'air atmosphérique et celui qui forme la crème de l'eau de chaux.

Ces travaux admirables, les plus beaux de tous ceux que nous avens en à mentionner jusqu'ici dans l'histoire, datent de 1754 a 17-7. On ne peut en exagérer la portée philosophique, en louer assez la méthode et la rigueur. Lavoisier n'avait pas 15 ans.

L'importance des expériences de Black pourrait se mesurer » la véhémence des attaques dont il fut l'objet. Son principal

adversaire fut un Allemand, un certain Frédéric Meyer, d'Osnabruch, qui publia en 167 ( un Essai de chimie de la chaux vive, etc., et passa pendant un temps pour un chef d'école. D'après lui, lorsqu'on calcine la pierre calcaire, bien qu'elle perde de son poids, elle gagne un acidum pingue, matière semblable au feu et à la lumière.

Nous n'aurions pas mentionné cet inutile débat, si le nom de Lavoisier n'y avait pas été mêlé.

Hoefer, malgré son culte pour le grand chimiste français, s'est fait l'écho de certains bruits malveillants et injustes (1).

« Le reproche que l'on a fait à Lavoisier, dit-il, de n'avoir pas rendu à Black la justice qu'il méritait, ne manque pas d'une certaine apparence de raison. Ainsi l'analyse qu'il fait de ce qu'il appelle la théorie de Black est fort sèche, et cache des sentiments contraires à une critique véritablement impartiale; tandis qu'en rendant compte du livre de Meyer, il commence ainsi : « Ce traité contient une multitude d'expériences, la » plupart bien faites et vraies, d'après lesquelles l'auteur a été » conduit à des conséquences tout opposées à celles de M. Hales » de M. Black et de M. Macbride. Il est peu de livres de » chimie moderne qui annoncent plus de génie que celui de » M. Meyer » (²). L'ouvrage de Meyer, ouvertement dirigé contre Black, ne méritait pas un pareil éloge. »

Cependant la phrase qui termine l'article de Lavoisier et qui a été omise par Hoefer nous paraît difficilement compatible avec la thèse de ce dernier :

« Ce Chymiste, il faut l'avouer, s'est un peu abandonné à la propension qu'ont tous ceux qui croyent avoir découvert un nouvel agent, ct qui l'appliquent indistinctement à tout.

Il n'y a là rien du dithyrambe, et si c'est le mot génie appliqué à Meyer qui est trouvé de mauvais goût, nous allons en trouver la justification dans l'article sur Black:

« On croit devoir prévenir le lecteur que la théorie de l'air fixe n'avait pas acquis, au sortir des mains de M. Black, tout l'en-

<sup>(1)</sup> Hoefer, Histoire de la Chimie, t. II, p. 355.

<sup>(2)</sup> LAVOISIER, Opusc. phys. et chim., 2e édition, Paris, 1801, p. 60.

semble et toute la consistance qu'on lui a donné dans cet article; elle ne l'a acquise que d'après l'Ouvrage de M. Jacquin dont on rendra compte incessamment. On a cru devoir ajouter ici cette remarque, non pas dans la vue de diminuer en rien les sentiments de reconnaissance et d'admiration dus au mérite et au génie de M. Black, auquel appartient, sans équivoque et sans partage, le mérite de l'invention, mais pour rendre à M. Jacquin une justice qui lui est due, et pour éviter de sa part une réclamation qui serait fondée. Au reste, on verra bientôt que M. Jacquin s'est écarté du sentiment de M. Black, en ce qu'il a supposé que l'air fixe était le même que celui qui compose notre atmosphère.

Dans l'analyse qu'il a faite des recherches et des idées de Black. Lavoisier a peut-être manqué de la profondeur de vue qu'il avait manifestée à l'égard de l'avenir de ses propres expériences; il n'a peut-être pas apprécié, avec toute l'exactitude que nous donne le recul, le parti qu'il pouvait tirer des travaux du savant anglais pour combattre le phlogistique; il n'a peut-être pas loué d'une manière suffisamment documentée et précise la méthode si neuve et si féconde de celui qu'il se plaisait à appeler son maître. Cela prouverait seulement que Lavoisier n'a pas su éviter le danger qu'il y a toujours à apprécier les travaux de ses contemporains; mais les reproches rapportés par Hoefer, et qui n'ont pas été précisés par lui, ne semblent pas justifiables.

Si l'on veut chercher dans les écrits de Lavoisier un parallèle entre Black et Meyer, il suffira de rappeler ce qu'il écrivait en 1781 (4):

Toute cette partie du système de M. Scheele n'est absolument que l'opinion de M. Mayer présentée sous une nouvelle forme. Ce qu'il appelle chaleur, M. Mayer l'appelait acidum pur ne: mais cette doctrine a été détruite et renversée par celle de MM. Black. Macquer et autres. On peut consulter à cet égard le premier volume de mes opuscules et le Dictionnaire de Chimne de M. Macquer à l'article Causticité.

Chavres completes de Lavaisier, t. 11, p. 399.

Lorsque, le premier parmi les chimistes étrangers, Black, malgré son âge, retrouvait encore assez de jeunesse d'esprit pour renier le phlogistique et se rallier à la nouvelle théorie de la combustion, Lavoisier lui adressa, le 14 juillet 1790, une lettre qui suffirait à faire disparaître tous les soupçons d'animosité :

· J'apprends avec une joie inexprimable que vous voulez bien attacher quelque mérite aux idées que j'ai professées le premier contre la théorie du phlogistique. Plus confiant dans vos idées que dans les miennes propres, accoutumé à vous regarder comme mon maître, j'étais en défiance contre moi-même, tant que je me suis écarté sans votre aveu de la route que vous avez si glorieusement suivie. Votre approbation, monsieur, dissipe mes inquiétudes et me donne un nouveau courage. Je ne serai content jusqu'à ce que les circonstances me permettent de vous aller porter moi-même le témoignage de mon admiration, et de me ranger au nombre de vos disciples. La révolution qui s'opère en France devant naturellement rendre inutiles une partie de ceux attachés à l'ancienne administration, il est possible que je jouisse du plaisir de la liberté, et le premier usage que j'en ferai sera de vovager, et surtout en Angleterre et à Edimbourg, pour vous y voir, pour vous entendre et profiter de vos lecons et de vos conseils. »

#### II. - Cavendish.

Dans la lignée glerieuse des fondateurs de la chimie pneumatique, Henri Cavendish vient immédiatement après Black; mais, physicien autant que chimiste, il apporte dans ses investigations une discipline tout à fait nouvelle. Privé du fil conducteur que devait se donner Lavoisier, il suit comme lui un courant que nous dirions physico-chimique. Avec moins de hauteur de vue que le grand savant français, il s'attache par contre, plus que lui, aux détails et montre mieux tout le bénéfice que peut retirer la science des constantes physiques dans l'art d'isoler les corps et de les différencier. Cette tendance est d'autant plus intéressante que, il ne faut pas l'oublier, nos

principaux éléments gazeux sont encore inconnus, et que, le phlogistique aidant, la notion d'élément n'est pas encore nette en ce qui les concerne.

D'ailleurs. Cavendish nous apparaît, autant dans sa vie scientifique que dans sa vie privée, un homme essentiellement original, plus qu'un esprit systématique, un homme de système, précis dans ses recherches, maniaque dans sa vie.

Il était né à Nice en 1731. Fils de Lord Cavendish, petit-fils par son père du duc de Devonshire, par sa mère du duc de Kent. il vécut jusqu'à 42 ans, comme cadet de famille, d'un très modeste patrimoine. A cette époque, grâce au testament d'un oncle, il devint riche de 300 000 livres sterling; mais cette fortune subite ne changea rien à ses anciennes habitudes, et l'on dit qu'il n'en continua pas moins, toute sa vie, à se faire tailler des vêtements de même coupe dans des pièces de même drap. Et si Watt lui a reproché de ne pas dépenser la centième partie de ses revenus (1), cela n'implique pas qu'il fût avare. On cite au contraire comme preuves de son désintéressement les fondations scientifiques auxquelles il consacra des sommes considérables.

Cavendish s'était d'abord orienté vers la Physique; il avait fait des recherches sur la chaleur spécifique. Il s'occupe ensuite de l'air fixé de Black, mais il n'abandonne pas sa première direction. Il étudie le gaz libre, détermine sa solubilité; il se sert le premier du mercure pour recueillir les gaz, progrès sensible dans la technique de la chimie pneumatique; il détermine la densité de l'air fixé comme étant une fois et demie plus forte que celle de l'air commun.

Paracelse avait peut-être constaté la formation d'un air dans l'action de l'huile de vitriol sur un métal (2). À la vérité, cette observation n'était pas restée isolée, mais de même qu'il appartient à Black d'avoir donné ses titres de noblesse à l'acide carbonique, de même Cayendish introduit définitivement dans la

<sup>1</sup> Lettre a 1 (g. 15) mai 1784 (Beiträge, de H. Kopp, p. 286).

Hoffin, Renseignement contesté par II. Kopp, Beiträge z. Gesch. d. Chem., J. III. p. 241; Brunswick, 1875.

science l'hydrogène sous le nom d'air inflammable. On connaît donc jusque-là deux « airs artificiels ». Encore une fois, Cavendish apporte dans cette étude la tournure bien caractéristique de son esprit, il détermine entre autres la densité du gaz nouveau comme étant onze fois plus léger que l'air (chiffre vrai 14,5). Ces expériences sont de 1765, deux ans avant que Priestley n'entre dans la carrière chimique. Cavendish montre que l'hydrogène, pour brûler, a besoin d'air commun; mélangé à l'air, il fait explosion à l'approche d'une flamme.

Cavendish était bien placé pour découvrir la composition de l'eau, mais vingt années nous séparent encore de ce progrès fondamental.

En 1777. Volta avait imaginé de faire agir l'étincelle sur des gaz en vase clos; ce dispositif nouveau, combiné à l'emploi du mercure, donnait naissance à l'eudiomètre. Le savant italien interprète comme suit ses essais sur l'expression de mélanges d'air déphlogistique et d'air inflammable :

« Considérez à présent cette prodigieuse diminution; elle me fait espérer de découvrir ce qui se sépare alors de l'air, parce qu'il est clair que rien ne s'anéantit, mais qu'une partie du volume de l'air disparaît lorsqu'il se dépouille de sa forme aérienne. Je veux donc faire l'expérience plus en grand et contenir ces airs avec le mercure; par ce moyen, je parviendrai à pouvoir examiner le précipité, ou fluide, ou solide de sel ou de terre, qui s'attachera aux parois du verre ou à la surface du mercure. En suivant mes premières idées indiquées dans mes lettres sur l'air inflammable des marais, ce précipité de l'air inflammable devrait être un acide, et celui de l'air déphlogistiqué une terre en tout ou grande partie (¹). »

En 1777, Warltire (2) avait remarqué qu'en foudroyant un mélange d'air commun et d'air inflammable dans l'eudiométre, il se formait une buée. Priestley avait relaté cette expérience dans le cinquième Volume de son Ouvrage (3). Il ressort même

<sup>(1)</sup> H. Kopp. Beiträge, p. 250.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 250.

<sup>(3)</sup> Experimenti and obs. on diff. kinds of air.

peut-être de certains rapprochements que c'est lui, et non Warltire, qui devrait être considéré comme l'auteur de cette observation capitale (¹). Macquer faisait la même observation en 1778 ·². Quoi qu'il en soit, on ne donnait guère d'explication de ce phénomène, et la découverte de la composition de l'eau, que cette observation contenait en puissance, ne devait en sortir que quelques années après.

L'expérience de Warltire devait frapper l'esprit de Cavendish, si bien préparé sur le terrain expérimental pour en dégager la synthèse de l'eau. Il nous paraît utile de donner la traduction de la plus grande partie de son célèbre Mémoire sur cette question. Nous pourrons ainsi le mettre en parallèle avec celui de Lavoisier sur la même question; nous reviendrons ultérieurement sur les polémiques auxquelles cette découverte a donné lieu.

Ce Mémoire est de 1784 (3). L'analyse de l'air atmosphérique est faite, mais l'azote est peu connu et personne n'a adhéré à la nouvelle théorie de la combustion. Pratiquement, on détermine la force d'un air (sa teneur en oxygène) au moyen de la méthode de Priestley consistant à absorber ce gaz par l'air nitreux (oxyde azotique).

Les sept premières pages du Mémoire sont consacrées à discuter la question de savoir si la « phlogistication » de l'air commun ou de l'air déphlogistiqué par le scufre ou l'air nitreux fournit de l'air fixé. Lavoisier a résolu la question d'une manière admirable depuis neuf ans.

Cavendish s'exprime ensuite en ces termes:

Le dernier volume des Expériences du Dr Priestley mentionne une expérience de M. Warltire relatant que, en foudroyant un mélange d'air commun et d'air inflammable dans un récipient de cuivre fermé, jaugeant environ trois pintes, on constatait toujours une perte de poids, dans la proportion de deux grains, et cela bien que le récipient fût fermé de

Anno Notices biographiques (Watt), t. l. p. 497, Paris, 1854.

<sup>&</sup>quot; H. Korr, Beitrage, p. 250.

on Phil. Frans., 1, LNXIV, 1784, p. 119.

manière à éviter toute déperdition d'air pendant l'explosion. Il y est mentionné également que l'expérience répétée dans des récipients de verre donne naissance à une buée. Ceci confirme une opinion déjà ancienne que la phlogistication de l'air commun lui fait perdre son humidité. Cette dernière expérience me semblait devoir jeter un jour particulier sur la question qui m'occupait; je résolus donc d'en faire l'étude suivie. La première expérience, s'il ne s'y est pas glissé d'erreur, serait très extraordinaire et curieuse; mais je ne l'ai pas réussie; le récipient dont je me suis servi jaugeait plus que celui de M. Warltire, à savoir 24000 grains d'eau; l'expérience a été répétée plusieurs fois avec des proportions disférentes d'air commun et d'air inflammable, cependant je n'ai jamais perçu de perte supérieure à ½ de grain et le plus souvent je n'en ai pas constaté du tout. Je dois observer pourtant que, si le poids semble parfois avoir diminué, il ne s'est jamais augmenté.

» Dans toutes les expériences, le récipient de verre se remplit d'une buée, comme l'a observé M. Warltire; mais nous n'avons pu y percevoir la moindre trace de matière fuligineuse. Chaque fois nous avons pris soin de déterminer la diminution que l'air avait subie par l'explosion et d'en faire l'essai. Les résultats sont les suivants; le volume de l'air inflammable y est exprimé en décimales de l'air commun.

			Essai de cet air		
	Air		Air restant	par	
Air	inflam-		après	la première	
commun.	mable.	Diminution.	l'explosion.	méthode.	Titre.
"/	1,241	0,685	1,555	0,055	0,0
1	1,055	0,642	1,413	0,063	0,0
"	0,706	0,647	1,059	0.066	0,0
"	0,423	0,612	0,811	0,097	0,03
"	0,331	0,476	0,855	0,339	0,27
"	0,206	0.294	0,912	0,648	0,58

A moins d'indication contraire, l'air inflammable utilisé dans toutes mes expériences est préparé avec le zinc. J'ai fait cependant deux expériences en vue de constater une différence qui pourrait exister entre l'air inflammable préparé, soit par le zinc, soit par le fer; dans les deux, les quantités d'air

furent les mêmes, 0,331 de l'air commun; je ne puis constater aucune différence, ni dans la diminution subie par l'explosion, ni dans l'examen du résidu gazeux.

Il ressort de la quatrième expérience que 423 mesures d'air inflammable sont à peu près suffisantes pour phlogistiquer complètement 1000 d'air commun, et que le volume d'air restant après l'explosion est un tout petit peu plus que les \frac{1}{3} de l'air commun employé; et comme l'air commun ne peut être réduit à un volume beaucoup moindre par une autre méthode de phlogistication, nous pouvons conclure avec assurance que, mélangés dans cette proportion, tout l'air inflammable et \frac{1}{3} de l'air commun perdent après l'explosion leur élasticité et se condensent en la buée qui se dépose sur le verre.

» En vue de mieux examiner la nature de cette buée, 500 000 grains mesurés d'air inflammable ont été brûlés avec environ 2 1/2 fois cette quantité d'air commun; pour condenser la buée. l'air brûlé était conduit dans un eylindre de terre mesurant 8 pieds de longueur et trois quarts de pouce de diamètre. Les deux airs étaient conduits lentement dans ce cylindre par des tubes de cuivre indépendants traversant une plaque de laiton qui fermait la partie supérieure du tube. Comme ni l'air inflammable ni l'air commun ne brûlent seuls. il n'y avait aucun danger que la flamme pût se propager dans les réservoirs. Chacun de ces récipients consiste en une grande cuve en tôle retournée dans une seconde juste assez grande pour la recevoir. La cuve intérieure communique avec le tube de cuivre et l'air en est chassé par arrivée d'eau dans la cuve extérieure; en vue de faire arriver 2 1/2 fois plus d'air commun que d'air inflammable, l'ouverture qui amène l'eau est 2 1 fois aussi grande dans le réservoir destiné au premier de ces deux gaz.

On commence par remplir les deux réservoirs des airs tespectifs, on enlève le cylindre de verre et l'on fait arriver de l'eau dans les réservoirs jusqu'à ce que les airs sortent par l'extrémité des tubes de cuivre; on les allume au moyen d'une chandelle et on rajuste le cylindre à sa place. Par ce moyen, il se condense plus de 135 grains d'eau dans le cylindre; elle était

sans saveur ni odeur et ne laissait à l'évaporation aucun résidu sensible; aucune odeur piquante ne se manifestait pendant cette évaporation; en un mot, cela paraissait de l'eau pure.

- » Dans ma première expérience, le cylindre s'est trouvé noirci, mais extrèmement peu, près de l'endroit où les deux gaz étaient enflammés; cela paraît dù au mastic servant à luter l'appareil, lequel était chauffé par la flamme. Dans une autre expérience où l'on avait veillé à ce que le lut ne fût pas aussi fortement chauffé, c'est à peine si l'on a pu percevoir une trace de matière fuligineuse.
- » En résumé, il ressort de ces expériences que l'air inflammable et l'air commun, étant soumis à l'explosion en preportion convenable, presque tout l'air inflammable et environ \frac{1}{3} de l'air commun perdent leur élasticité et se condensent en buée. L'expérience prouve que cette buée est simplement de l'eau; par conséquent, presque tout l'air inflammable et environ \frac{1}{3} de l'air commun sont transformés en eau pure.
- » Désirant examiner la nature du produit qui se condense en brûlant un mélange d'air déphlogistiqué et d'air inflammable, j'ai pris un ballon de verre d'une capacité de 8800 grains mesurés, muni d'un robinet de cuivre et d'un appareil pour combiner par l'électricité. Le ballon est vidé soigneusement par la pompe à air; on le remplit ensuite d'un mélange d'air inflammable et d'air déphlogistique; on ferme le robinet et on adapte à son extrémité un tube recourbé conduisant dans une cloche de verre retournée sur l'eau et qui contient un mélange de 19500 grains mesurés d'air déphlogistiqué et 37000 d'air inflammable; ainsi, en ouvrant le robinet, un peu du mélange se trouve aspiré par le tube recourbé et vient remplir le ballon. On ferme ensuite le robinet et on enflamme le contenu par l'électricité, ce qui lui fait perdre presque complètement son élasticité. On ouvre alors à nouveau le robinet pour introduire dans le ballon une nouvelle quantité d'air, de manière à occuper la place de celui disparu par l'explosion; on fait agir l'étincelle et on continue ainsi l'opération jusqu'à ce que presque tout le mélange soit introduit dans le ballon et soumis à l'explosion. Par ce moyen, et bien que la capacité du

ballon n'excédàt pas la sixième partie du mélange, presque tout y a subi l'action de l'étincelle sans qu'il ait eu besoin de le vider.

En vue de déterminer la quantité et la nature de l'air brûlé sans introduire dans le ballon de l'eau qui aurait pu m'empêcher d'examiner la nature de la substance condensée, je pris un plus grand ballon également muni d'un robinet de fermeture, je le vidai au moyen de la pompe à air et le vissai sur le robinet du premier ballon; en ouvrant les deux robinets, l'air du plus petit ballon se trouvait aspiré dans le grand jusqu'à ce que les densités soient égales de part et d'autre; ensuite, en fermant le robinet du plus grand ballon, dévissant l'ajutage qui le reliait à l'autre et en l'ouvrant sur l'eau, j'étais en mesure de déterminer la quantité d'air brûlé qui s'y trouvait; et en conséquence, la capacité des deux ballons étant connue, on connaissait la quantité d'air brûlé dans le plus petit des deux ballons avant qu'il soit mis en communication avec le grand. Par ce moven, la quantité totale de l'air brûlé s'est trouvé être de 2050 grains mesurés; son titre était 1,85.

» Le liquide condensé dans le ballon, en poids environ 30 grains, avait une saveur sensiblement acide; saturé par l'alcali fixe et soumis à l'évaporation, il a fourni environ deux grains de nitre. Le liquide condensé était donc de l'eau contenant une petite quantité d'acide nitreux. Aucune matière fuligineuse ne s'était déposée. L'air déphlogistiqué utilisé dans cette expérience avait été préparé avec le précipité rouge, c'est-à-dire avec le mercure dissous dans l'esprit de nitre et distillé jusqu'à ce que le résidu devienne rouge.

densé ne fasse pas essentiellement partie de l'air déphlogistiqué, mais soit un peu d'acide provenant de sa préparation, lequel n'aurait pas été absorbé par l'eau. L'expérience fut donc répétée de la même manière, avec un peu plus du même air, mais bien lavé par conservation au contact de l'eau pendant un jour on deux avec fréquentes agitations. L'air déphlogistiqué de l'expérience précédente avait été simplement lavé pendant sa préparation. Le liquide condensé fut encore acide.

- » L'expérience fut encore répétée avec de l'air déphlogistiqué préparé à l'aide du minium et de l'huile de vitriol; le liquide condensé montra la présence d'un acide, mais un accident m'empêcha d'en déterminer la nature.
- » Je me suis aussi procuré de l'air déphlogistiqué à l'aide des feuilles de plantes, à la manière des D<sup>rs</sup> Ingenhousz et Priestley; je l'ai fait faire explosion avec de l'air inflammable comme précédemment; le liquide condensé s'est trouvé encore acide; et cette acidité fut de genre nitreux.
- » Dans toutes ces expériences, la proportion d'air inflammable était telle que l'air brûlé n'était pas trop phlogistiqué; on observait que, moins il était phlogistiqué, plus le liquide condensé était acide. Je fis donc une autre expérience avec plus du même air venant des plantes et une plus forte proportion d'air inflammable, de façon à ce que l'air brûlé soit presque complètement phlogistiqué, son titre étant  $\frac{1}{10}$ . Le liquide condensé ne fut pas du tout acide et apparut comme de l'eau pure : ainsi, avec cette espèce d'air déphlogistiqué, le liquide condensé n'est pas du tout acide, lorsque les deux airs sont mêlés en proportion telle que l'air brûlé soit presque complètement phlogistiqué, mais il l'est considérablement lorsqu'il n'est pas trop phlogistiqué.
- « En vue de rechercher si les mêmes phénomènes se présentaient avec l'air préparé au moyen du précipité rouge, j'ai fait deux expériences parallèles avec de l'air venant du même flacon, ces deux expériences étaient menées semblablement, avec cette seule différence que la proportion d'air inflammable variait. Dans la première, où l'air brûlé était presque complètement phlogistiqué, le liquide condensé n'était pas du tout acide. Dans la seconde, où son titre était 1,86, c'est-à-dire qu'il n'était pas très phlogistiqué, le liquide condensé était fortement acide. Ainsi donc avec cet air comme avec celui des plantes, le liquide condensé est complètement exempt d'acide suivant que l'air brûlé est plus ou moins phlogistiqué; il est probable que la même règle s'applique à toutes les sortes d'airs déphlogistiqués.
- » En vue de voir si l'acide formé dans l'explosion de l'air déphlogistiqué obtenu par l'acide vitriolique était de nature

nitreuse, je me procurai un peu de cet air par le turbith minéral, je le fis faire explosion avec l'air inflammable en proportion telle que l'air brûlé ne soit pas trop phlogistiqué. Le liquide condensé manifesta une acidité qui se montra de nature nitreuse par saturation avec du sel de tartre; par addition d'un peu de terra pondorasa salita, on y trouva peu ou point d'acide vitriolique.

Il ressort des expériences précédentes que l'explosion d'air inflammable avec l'air déphlogistiqué, mélangés en proportion telle que l'air brûlé ne soit pas trop phlogistiqué, fournit un liquide un peu acide et dont l'acidité est toujours nitreuse. quel que soit l'agent utilisé pour la préparation de l'air déphlogistiqué; cependant, si les proportions sont telles que l'air brûlé soit presque complètement phlogistiqué, le liquide condensé n'est pas acide du tout, mais semble de l'eau pure sans aucune addition d'aucun genre; et comme, dans ces proportions, très peu d'air reste après l'explosion et que la condensation est presque complète, il s'ensuit que la presque totalité des airs inflammable et déphlogistiqué se trouve convertie en eau pure. Il n'est pas facile, il est vrai, de déterminer dans ces expériences, la proportion d'air brûlé restant après l'explosion par rapport à l'air déphlogistiqué mis en œuvre; le vide parfait ne peut être atteint, ni dans le petit, ni dans le grand ballon. et l'on ne peut déterminer avec exactitude ce qui v reste. Mais, dans la plupart d'entre elles, en tenant compte de cette cause d'erreur, la véritable quantité d'air brûlé ne paraît pas dépasser 1 de la quantité d'air déphlogistiqué mis en œuvre, ou - du mélange. Cependant il ne paraît pas nécessaire de déterminer ce point avec exactitude; la quantité est si petite qu'elle semble pouvoir être attribuée sans crainte aux impuretés des airs inflammable et déphlogistiqué et qu'en conséquence, si ces airs pouvaient s'obtenir à l'état de purcté parfaite, leur condensation serait complète.

En ce qui concerne l'air commun, ainsi que l'air déphlogistiqué amené par l'air phlogistiqué au titre de l'air commun, le cas est différent. Le liquide formé par l'explosion avec l'air inflammable, je crois que je pourrais dire dens n'importe quelle proportion, n'est pas du tout acide. Peut-être cela est-il dû à ce que, les airs étant mêlés en telles proportions que l'air brûlé ne soit pas trop phlogistiqué, l'explosion est trop faible et non accompagnée d'une chaleur suffisante.

» Toutes les expériences précédentes sur l'explosion d'air inflammable avec l'air déphlogistiqué ou l'air commun, à l'exception de celles qui ont trait à l'origine de l'acidité, ont été faites pendant l'été de 1781. Je les mentionnai au Dr Priestley qui répéta quelques expériences du même genre, comme il en donna la relation dans une note parue dans le précédent Volume des «Transactions». L'été dernier, un de mes amis en entretint M. Lavoisier et lui communiqua cette conclusion que l'air déphlogistiqué est simplement l'eau privée de phlogistique. Cependant, à ce moment, M. Lavoisier était si peu enclin à admettre une semblable opinion que, avant d'avoir lui-même répété ces expériences, il éprouvait quelque appréhension à croire que la presque totalité des deux airs pût être convertie en eau (1). Il est à remarquer qu'aucun de ces deux savants n'a trouvé d'acide dans l'eau formée par la combustion. Cette particularité tient peut-être à ce que le dernier a combiné les deux airs par une méthode différente de la mienne, et que le premier a utilisé un autre genre d'air inflammable venant du charbon et en a peut-être employé une plus grande proportion.... »

Arrêtons là notre citation. Rappelons seulement la conclusion philosophique du Mémoire, où, après avoir donné, à la lumière des idées de Lavoisier, un exposé succinct des grands phénomènes chimiques de la combustion, Cavendish reconnaît que ces phénomènes se trouvent bien expliqués; pourtant, il s'empresse d'ajouter qu'ils le sont au moins aussi bien par la théorie « généralement admise » du phlogistique; et il lui conserve son adhésion.

Comme nous avons pu le voir, ce Mémoire de Cavendish abonde en essais en vue de reconnaître la formation et de déter-

<sup>(1)</sup> Le passage que nous avons souligné a été ajouté au Mémoire de Cavendish par Blagden (voir plus loin).

miner la nature de l'acide qui accompagne cette synthèse. En perfectionnant ses essais, et se servant de la méthode eudiométrique sur le mercure telle qu'elle est encore utilisée aujourd'hui, il réalise la synthèse de l'acide nitrique par l'air seul. Le Mémoire est de juin 1785 (¹). Puis, continuant encore ses essais pendant trois ans, il détermine par tâtonnements les volumes d'azote et d'oxygène nécessaires pour former l'acide nitrique sans résidu gazeux et fixe d'une manière approximative la composition centésimale de cet acide.

C'est là un des plus beaux résultats de la science du xvine siècle sur le terrain de l'expérience pure. On pourrait presque dire que c'est la découverte de l'azote et le dernier mot de l'analyse de l'air avant les trouvailles de la fin du xixe siècle. Pour l'acquérir, il fallait la méthode impeccable de Cavendish, et une suite dans la logique des idées que, seul peut-être, le grand expérimentateur anglais pouvait fournir. Chez Cavendish, jamais la méthode ne se trompe, que c'est la théorie seule qui le fait verser dans l'erreur. Et puisque nous aurons à établir un parallèle entre les fondateurs de la chimie moderne, il faut bien que nous donnions un aperçu de cette phase de sa personnalité.

Sans vouloir discuter encore la théorie du phlogistique à propos de Cavendish, citons, du Mémoire de juin 1785, le passage suivant :

L'air phlogistiqué est simplement de l'acide nitreux combiné au phlogistique. Conformément à cette conclusion, l'air phlogistiqué, privé de son phlogistique, doit se réduire en acide nitreux. Mais, comme l'air déphlogistiqué est seulement de l'eau privée de phlogistique, il est clair qu'ajouter à un corps de l'air déphlogistiqué, cela équivaut à lui enlever du phlogistique en y fixant de l'eau. Et, par conséquent, l'air phlogistiqué doit être réduit en acide nitreux par l'union avec l'air déphlogistiqué ou la formation avec lui d'une combinaison chimique.

En formulant sa proposition que « l'air déphlogistiqué est de Feau privée de phlogistique », Cavendish, sous une forme

d. Plat. Trans., 1785, p. 372.

devenue difficilement compréhensible pour nous, disait seulement, il est vrai, que l'eau et l'air contiennent un même élément, l'oxygène. Mais il faut avouer que la logique pure aurait établi une singulière confusion entre l'air phlogistiqué (azote) et l'eau phlogistiquée (hydrogène). Cette confusion n'existait pas; personne ne confondait plus à ce moment l'air inflammable avec ce que Lavoisier appelait depuis sept ans « mofette atmosphérique » (1). Mais n'est-on pas fondé à dire que la proposition de Cavendish aurait donné du crédit à une grave erreur, si la théorie qu'il prenait pour guide n'en avait pas été à son dernier jour? Ce point de vue doit être considéré dans l'histoire de la découverte de l'eau que nous traiterons ultérieurement. Mais il est curieux de constater que le principal fauteur de cette confusion était précisément Cavendish, celui qui de la « mofette atmosphérique » avait fait l'azote, l'élevant au rang des éléments les plus importants et déterminant son rôle dans la nature par son expérience à jamais célèbre.

## III. - Priestley.

Joseph Priestley, né à Fieldhead près de Leeds en 1733, était fils d'un fabricant de drap. Destiné par son père à lui succéder dans la même carrière, il ne réalisa en rien l'existence régulière et bourgeoise qui s'ouvrait devant lui. Un caractère profondément religieux, joint à la réceptivité aiguë qui devait faire de lui un observateur de génie, lui réserva dans la vocation ecclésiastique à laquelle il était appelé, toutes les traverses et toutes les amertumes que peut éprouver un penseur.

Priestley est surtout théologien et philosophe, si l'on choisit pour le classer les branches auxquelles il a consacré le plus de temps et sur lesquelles il a le plus écrit. On pourrait presque dire qu'il n'est chimiste que par accident.

Dans le cercle presbytérien de sa famille, il ne tarde pas, tout jeune, à être considéré comme un schismatique. Prédicateur dans une petite communauté du Suffolk, il ne peut y rester que trois ans: c'est toujours sa mentalité que l'on accuse.

<sup>(</sup>i) LAVOISIER, Œuvres, t. II, p. 141.

Il occupe ensuite la cure de Nantwich, dans le comté de Chester, et consacre son activité à l'enseignement; il publie des Ouvrages sur la grammaire, l'histoire, l'art oratoire; si son attention est attirée sur la Physique et la Chimie, ce n'est qu'au point de vue didactique; on ne signale pas qu'il ait expérimenté à cette époque. Puis il devient professeur de langues à Warrington. Un voyage à Londres lui donna occasion de rencontrer Franklin qui l'engagea (1767) à publier son Histoire de l'Électricité. Mais une autre circonstance détermina, comme il le rapporte lui-même, sa brillante carrière d'expérimentateur.

Il était revenu s'installer à Leeds en 1767, et là, demeurant à proximité d'une brasserie, il fut amené à faire des observations sur l'air fixé. A vrai dire, celles-ci ne sont pas encore particulièrement fécondes : ce gaz est parfaitement connu au point de vue de la science de cette époque. Mais Priestley nous donne tout de suite la direction de sa technique; il ne faut y chercher ni la rigueur de Cavendish, ni l'enchaînement des idées de Black; il observe simplement, peut-être « au hasard », comme il se plaît à le dire lui-même. Mais son observation, par le fait qu'elle ne connaît pas de loi, s'aventure dans des domaines inexplorés, où il doit récolter bientôt une abondante moisson de faits d'une importance primordiale.

Priestley examine l'air fixé comme un naturaliste; il recherche ses usages, son action sur l'organisme, sur la végétation, sa solubilité dans l'eau à différentes températures, et compare ces solutions aux caux gazeuses naturelles. Ce qui devait surtout attirer l'attention d'un observateur de ce genre, parmi les phénomènes qui l'avaient frappé chez son voisin le brasseur, c'est que l'air fixé n'entretient ni la respiration ni la combustion. Il paraît s'établir dans l'esprit de Priestley une classification entre les airs viciés et non viciés, et c'est ce qui va le conduire, non pas au hasard , mais de la manière la plus logique, à la part glorieuse qui lui revient dans la découverte de l'oxygène.

Educions-nous d'établir les préliminaires de ces mémorables recherches. A la suite de la publication de son *Histoire* de l'Électricité. Priestley était devenu membre de la Royal Society. Ses premières publications, datées de 1772, figurent dans les Philosophical Transactions; mais comme elles prennent bientôt un développement insolite, il réunit ses travaux, avec les précédents, en un Ouvrage spécial: Experiments on different Kinds of Air (1) qui formera six volumes. Il en a publié une seconde édition refondue et abrégée en trois volumes (2). C'est là tout son œuvre chimique.

Les recherches exécutées en 1772 portent sur les sujets suivants :

I. De l'air fixe.

II. De l'air dans lequel on a fait brûler une chandelle ou du soufre.

III. De l'air inflammable.

IV. De l'air infecté par la respiration et par la putréfaction.

V. De l'air dans lequel on a mis un mélange de soufre et de limaille de fer.

VI. De l'air nitreux.

VII. De l'air infecté par la vapeur du charbon allumé.

VIII. De l'effet que produisent sur l'air la calcination des métaux et les effluves de la peinture faite avec l'huile et le blanc de plomb.

IX. De l'air acide.

En 1773 et au début de 1774, Priestley revient sur les mêmes sujets, complétant ses expériences précédentes et y ajoutant des recherches sur l'air alcalin. Ces recherches forment la seconde partie du premier Volume. Le second Volume relate les travaux sur l'air acide vitriolique (acide sulfureux), sur l'air déphlogistiqué et la constitution de l'atmosphère.

Une détestable théorie risque d'égarer à chaque pas Priestley, et quant à la technique que la science pouveit, à cette époque, mettre à la disposition du chercheur, on conçoit ce qu'elle pouvait être, puisque l'air fixé et le gaz inflammable étaient à peu près les seuls représentants de la chimie pneumatique.

La propriété de s'enflammer est le caractère saillant du gaz

<sup>(1)</sup> Londres, 1774-1777; 6 vol. Cet Ouvrage a été traduit en français par Gibelin, Paris, Nyon, 1777-1780; 5 vol.

<sup>(2)</sup> Birmingham, Pearson, 1790.

déjà étudié par Cavendish: aussi Priestley confond-il le gaz obtenu par calcination du bois avec celui préparé par l'action de l'acide sulfurique sur le fer ou le zinc. Et comment éviter cette méprise, puisque les produits de la combustion des deux airs sont inconnus, et puisque le phénomène de la combustion lui-même est l'objet d'une bizarre interprétation?

L'air fixé se fait par plusieurs méthodes, et notamment par calcination, dans un canon de fusil, «de la craie ou de la pierre calcaire (1) ». Ainsi obtenu, il est à moitié absorbable par l'eau; le résidu est inflammable. Priestley n'est pas sans voir d'où vient la confusion. L'air fixé « le plus pur », obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur la craie, ne se comporte pas de même : son résidu est, au moins en partie, de l'air commun, et il suppose que, dans ce cas, on peut faire du véritable air commun avec de l'air fixé. L'agitation prolongée avec l'eau est l'un des traitements les plus employés par le savant anglais : il n'est pas toujours facile d'interpréter les essais qu'il relate : citons par exemple que l'air inflammable, longtemps agité avec l'eau, perd son inflammabilité.

Le programme des recherches exécutées par Priestley en 1772 montre assez l'importance qu'il attache aux opérations capables de vicier l'air; mais il sera intéressant de signaler l'interprétation qu'il en donne :

e Je me suis quelquefois imaginé que la flamme dispose l'air commun à déposer l'air fixe qu'il contient; car, si on y expose de l'eau de chaux, elle se trouble sur-le-champ. Cela arrive lorsqu'on allume des bougies, des chandelles, des copeaux, de l'esprit de vin, de l'éther et toute autre substance que j'aie encore essayée, à l'exception du soufre, dans un vaisseau de verre renversé dans de l'eau de chaux. Cette précipitation de l'air fixe, si tant est qu'elle ait lieu, peut être due à quelque principe qui se dégage des corps brûlants et qui a une plus grande affinité avec les autres parties constituantes de l'atmosphère (2).

<sup>1</sup> Experiments on diff. Kinds of Air, trad. Gibelin.

<sup>12,</sup> Ibid., 1, 1, p. 55.

» La calcination des métaux n'a jamais troublé l'eau de chaux sur laquelle je l'ai opérée, la chaux métallique se saisissant immédiatement de l'air fixe précipité au préjudice de la chaux de l'eau (¹) ».

La confusion qui règne ici entre l'air vicié par la combustion ou par la calcination des métaux était inévitable à ce moment. Ce n'est que trois ans plus tard que Lavoisier interprétera exactement, encore qu'avec certaines réserves, la réduction des chaux métalliques par le charbon, avec formation d'air fixé.

Mais en 1772 Priestley cherche encore à classer les gaz, bien plus par leurs propriétés que par leur composition. Ne nous parlet-il pas de priver l'air inflammable de son inflammabilité (²). On dira que, sur ce point, le phlogistique l'égare. Voyons donc comment il apprécie ce que nous appelons l'individualité des différents gaz qu'il a si habilement isolés:

- « Toutes les espèces d'air qui me paraissent essentiellement distinctes l'une de l'autre sont l'air fixe, l'air acide et l'air alcalin : car celles-ci et un autre principe appelé phlogistique, que je n'ai pu voir sous forme d'air et qui, jusqu'à présent. n'a été démontré seul sous aucune forme, semblent constituer toutes les espèces d'air que je connais.
- » L'air acide et le phlogistique constituent un air qui éteint la flamme ou est inflammable lui-même; et c'est probablement suivant la quantité de phlogistique combiné, ou le mode de combinaison. Lorsqu'il éteint la flamme, il est apparemment si fort chargé de matière phlogistique qu'il ne peut en recevoir davantage d'une chandelle allumée, laquelle doit en conséquence s'éteindre nécessairement dans cet air. Lorsqu'il est inflammable, il est sans doute tellement chargé de phlogistique que la chaleur d'une chandelle allumée fait séparer ce principe de l'autre auquel il était uni... (3). »

L'air acide (acide chlorhydrique), mis au contact du fer, dégage de l'air inflammable. Priestley en déduit que :

<sup>1)</sup> Loc. cit., t. I, p. 180.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) *Ibid.*, t. I, p. 347.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup> Ibid., t. I, p. 336.

L'air acide a assez d'affinité avec le phlogistique pour l'enlever aux autres substances et former avec lui cette union qui constitue l'air inflammable; ce qui semble montrer que l'air inflammable résulte universellement de l'union de quelque vapeur acide avec le phlogistique (1). »

Il fait même une expérience à ce sujet : il met en contact de l'air diminué », qui est pour lui de l'air phlogistiqué, avec de l'air acide, espérant que celui-ci pourra s'emparer du phlogistique, et rendre par là l'air diminué salubre (²). L'expérience ne conduisit évidemment à aucun résultat.

On rencontre souvent dans l'œuvre de Priestley cette préoccupation de purifier l'air vicié par la respiration, la putréfaction, la calcification, la combustion. C'est ainsi qu'il découvre que la végétation assainit l'air altéré par la respiration animale, mettant ainsi au jour l'un des phénomènes les plus importants de la nature.

Pour évaluer l'excellence de l'air, Priestley, se sert, comme Boyle, de petits animaux, spécialement de souris. A l'exemple de Hales (3), il emploie aussi un mélange humide de soufre et de fer; nous savons que ce mélange absorbe l'oxygène de l'air par un long contact. Mais il se sert de préférence des souris; elles ne sont pas toujours comparables, mais donnent lieu à des observations variées. Cependant, dit-il, toutes les âmes sensibles se réjouiront de la découverte d'une nouvelle méthode basée sur l'emploi de l'air nitreux.

Cet air nitreux avait été entrevu par Hales et même par Van Helmont (\*), mais on peut dire qu'il a été découvert par Priestley: ses premières expériences furent publiées en 1772; la préparation du gaz nouveau se fait par notre méthode actuelle : action de l'acide nitrique sur les métaux, notamment le cuivre

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Loc. cit., t. I, p. 195.

<sup>3.</sup> Ibid., t. 1, p. 311.

<sup>\*</sup> Ltienne Hales (1677-1761), savant anglais, célèbre par son livre *Stateque des cécétaux* (Londres, 1797; traduction française par Buffon, Paris, 1735). On lui attribue la découverte ou tout au moins le perfectionnement du procédé qui nous sert à recueillir les gaz.

<sup>·</sup> Comme le prétend Hoefer (Histoire de la Chimie, t. II, 1866, p. 140).

et le mercure. Sur cet air nitreux (notre bioxyde d'azote, NO), Priestley fait agir pendant longtemps le mélange humide de soufre et de fer; les propriétés du gaz sont tout à fait modifiées; une chandelle y brûle avec un flamme agrandie; il donne à cet air ainsi modifié (notre protoxyde d'azote, N<sup>2</sup>O) le nom d'« air nitreux déphlogistiqué » (¹).

Mais les premières expériences sur ce que nous appelons la réduction de l'air nitreux ne datent que de la fin de l'année 1773 (²). Au contraire, aussitôt sa découverte, Priestley se sert du bioxyde d'azote dans une voie bien plus féconde : il évalue, comme nous le dirions, la richesse de l'air atmosphérique en oxygène (³). Le nouveau réactif ne réduit le volume ni de l'air fixe, ni de l'air inflammable, ni de l'air diminué, soit par la combustion des chandelles, soit par l'action d'un mélange humide de soufre et de fer, soit par la calcination des métaux. On voit combien ces expériences faisaient serrer de près à Priestley la découverte de l'oxygène.

A ce moment de sa carrière, en 1773, il fut amené, à la suite de nouvelles traverses, à accepter une place de lecteur auprès du marquis de Landsdowne, lord Shelburn; il se retira donc dans la résidence de Wiltshire, et suivit son protecteur dans ses voyages. C'est ainsi qu'il vint à Paris en 1774 et qu'il y rencontra Lavoisier. C'est peu après ce voyage qu'il exécuta ses recherches sur l'oxygène; nous reviendrons sur la question de priorité dans le paragraphe suivant; nous nous contenterons de résumer sommairement les recherches sur ce sujet. Elles sont

<sup>(</sup>i) Pourquoi ce produit de réduction de l'air nitreux est-il qualifié de déphlogistiqué, tandis que l'oxygène sera bientôt l'air déphlogistiqué, l'azote l'air phlogistiqué? Le même réactif (soufre et fer) servant à préparer l'azote et le protoxyde d'azote, pourquoi ne sont-ils pas phlogistiqués l'un comme l'autre? Nous supposons que Priestley a voulu seulement rappeler, par cette dénomination, que le nouveau gaz entretenait mieux la combustion que l'air nitreux dont il dérivait. En d'autres endroits de son Ouvrage, il l'appelle air nitreux modifié (t. II, p. 47) et air nitreux phlogistiqué (t. II, p. 48).

<sup>(2)</sup> Ibid., t. I, p. 283.

<sup>(3)</sup> Ibid., t. I, p. 148, 271, 272.

relatées dans son Ouvrage sous le titre : « De l'air phlogistiqué et de la constitution de l'atmosphère » (¹).

cette Section mettra dans un nouveau jour la vérité d'une remarque que j'ai faite plus d'une fois dans mes écrits sur la Physique, et qu'on ne saurait trop répéter, puisqu'elle tend à encourager les recherches; c'est qu'on doit plus à ce que nous appelons le hazard, c'est-à-dire, philosophiquement parlant, à l'observation des effets dont les causes sont inconnues, qu'à aucun dessein prémédité, ou à aucune théorie imaginée d'avance pour diriger les travaux. On ne s'aperçoit point de cette vérité dans les Ouvrages de Physique écrits synthétiquement. Mais elle paraîtrait sans doute d'une manière très frappante, dans les Ouvrages des Physiciens les plus célèbres par leur pénétration s'ils écrivaient analytiquement et avec sincérité. »

« Peu de maximes sont mieux établies en physique, que l'air est une substance simple. » Il n'est cependant pas tel puisque le phlogistique dont il se charge par la respiration et les combustions l'altère et le déprave au point de le rendre inapte à ces mêmes phénomènes. Mais, si l'air était une substance simple, comment concevoir que l'on puisse faire de l'air meilleur que l'air commun? Et cependant l'action des rayons solaires concentrés par une forte lentille sur le précipité per se donne un air dans lequel une chandelle brûle avec une vigueur remarquable, comme dans l'air nitreux modifié. »

Un instant, il croit que le mercure calciné a retiré de l'atmosphère e quelque chose de nitreux ». Il tâtonne, essayant des oxydes de diverses origines.

« Ces expériences, dit-il, auraient pu satisfaire un sceptique modéré. Mais cependant, me trouvant à Paris au mois d'octobre suivant, et sachant qu'il y a de très habiles chymistes dans cette ville, je ne manquai pas l'occasion de me procurer, par le moven de mon ami, M. Magellan, une once de mercure calciné préparé par M. Cadet, et dont il n'était pas possible de suspecter la bonté. Dans le même temps, je fis part plusieurs fois de la surprise que me causait l'air que j'avais tiré de cette

<sup>1.</sup> Loc. ett., 1 11. p. 35.

préparation à MM. Lavoisier, Leroi et autres physiciens qui m'honorèrent de leur attention dans cette ville, et qui, j'ose dire, ne peuvent manquer de se rappeler cette circonstance.

Je n'avais alors aucun soupçon que l'air que j'avais tiré du mercure calciné fût même salubre, tant j'étais éloigné de savoir ce que j'avais réellement découvert ».

Le minium donna les mêmes résultats que le précipité per se. « Comme je ne fais jamais un secret d'aucune de mes observations, je fis part de cette expérience, aussi bien que de celles sur le mercure calciné et le précipité rouge à toutes mes connoissances à Paris et ailleurs. Je ne soupçonnois pas alors où devoient me conduire ces faits remarquables. »

Le 19 novembre 177 î. Priestley remarque une différence entre le gaz nouveau, qui sera bientôt l'oxygène, et l' « air nitreux modifié »: il ne perd pas la propriété d'entretenir la combustion lorsqu'on l'agite avec l'eau, et ne diminue pas au contact de l'air commun, comme le fait l'air nitreux modifié. Malgré cela, il resta « dans l'ignorance de la nature réelle de cette espèce d'air jusqu'en mars 1775 ».

Il fait des expériences avec des souris et l'on aurait tort de croire qu'elles fussent dépourvues de valeur déductive. Mais c'est l'essai à l'air nitreux qui a raison de son scepticisme.

"L'air commun prend environ la moitié de son volume d'air nitreux, avant de commencer à recevoir de l'addition à ses dimensions par de nouvel air nitreux. Or, puisque l'air dont il s'agit en prit plus de quatre demies-parties, avant qu'il cessât d'être diminué pas de nouvel air nitreux, et que même cinq demies-parties de plus ne firent aucunc addition à ses dimensions primitives : je conclus qu'il était de quatre à cinq fois aussi bon que l'air commun. On verra que j'ai obtenu depuis un air meilleur que celui-là, et même de cinq à six fois aussi bon que le meilleur air commun que j'aie jamais examiné » (¹).

Voyons maintenant comment Priestley justifie le titre de son

<sup>(1)</sup> Le Chapitre de l'édition anglaise en 3 volumes (1790) se termine ici. Celui de l'édition précédente dont nous donnons la traduction française de Gibelin se poursuit par des essais sur le minium et autres.

140 . CHAPITRE V.

Chapitre où il nous fait pressentir des résultats sur la constitution de l'atmosphère. La discussion de cette partie de son programme se réduit à peu près à ce qui suit :

e Quoiqu'il y cut dans les résultats de ces expériences, une différence que je discuterai ci-dessous, je fus convaincu dès lors, que c'étoit l'acide nitreux que le minium avait emprunté de l'air, et que cet acide l'avoit mis en état de donner de l'air déphlogistiqué, conformément à ma première conjecture. Ayant trouvé aussi, comme on le verra dans la section suivante, qu'on obtient la même espèce d'air en humectant avec de l'esprit de nitre toutes sortes de terres exemptes de phlogistique, et les traitant comme j'avais traité le minium dans l'expérience dont je viens de parler; il ne resta aucun doute dans mon esprit, que l'air atmosphérique, ou la chose que nous respirons, ne soit composé d'acide nitreux et de terre, avec autant de phlogistique qu'il en faut pour le rendre élastique, et avec ce qu'il en faut de plus pour le faire descendre de son état de pureté parfaite à la qualité médiocre qu'il a dans la nature (1).

» Ce qui me confirma d'autant plus dans mon idée que l'esprit de nitre et la terre constituent l'air respirable, c'est que. lorsque j'avois traité de la manière rapportée ci-dessus quelqu'une des matières sur lesquelles j'ai fait cette expérience. et qu'elle avait donné tout l'air qu'on pouvoit en extraire par ce procédé, si je l'humectois avec de nouvel esprit de nitre, et si je la traitois de la même manière qu'auparavant, elle donnoit autant d'air déphlogistiqué que la première fois (²).

Les chymistes ont supposé jusqu'ici, que cet acide nitreux, par lequel le nitre commun est formé, existe dans l'atmosphère comme une substance étrangère, de la même manière que l'eau et un grand nombre d'autres substances qui y flottent sous la forme d'effluves. Mais puisqu'il n'est aucun lieu où l'on ne puisse faire du nitre, on peut, je pense, supposer avec plus de probabilité suivant mon hypothèse, que le nitre est formé par une décomposition réelle de l'air même : les bases qu'on lui pré-

<sup>...</sup> Luc. ett., t. 11, p. 67.

e, 1bid., p. 68.

sente ayant, dans ces circonstances, une plus forte affinité avec l'esprit de nitre, que l'espèce de terre à laquelle il est uni dans l'atmosphère (1). »

On peut voir que cette découverte de l'oxygène était la conséquence logique, presque nécessaire, de toutes les recherches de Priestlev sur l'air atmosphérique. De la même manière, ses travaux sur l'air nitreux l'avaient amené à essaver l'action du cuivre sur l'acide chlorhydrique; le gaz chlorhydrique est découvert, mais il reconnaît bientôt l'inutilité du cuivre. Le gaz ammoniac est trouvé par la même méthode au moven de l'esprit de corne de cerf. L'acide vitriolique lui occasionne bien des déboires. Lane lui avait conseillé de chauffer l'huile de vitriol avec quelque matière huileuse ou graisseuse. Étant à Paris, il isole avec Trudaine une certaine quantité de gaz en chauffant de l'acide sulfurique sur des charbons dans une fiole f'èlée. Revenu en Angleterre, il prépare régulièrement le gaz par l'action de l'huile d'olives; puis il remplace avec succès la fiole fèlée, avec les charbons à l'extérieur, par notre procédé actuel au charbon, non sans constater la production simultanée d'air fixé. Enfin, un accident de laboratoire lui fait connaître l'action du mercure sur l'acide vitriolique. Le phlogistique est nécessaire à la production d'air acide vitriolique (2). La comparaison avec ses recherches antérieures sur le gaz chlorhydrique lui fait conclure « que l'air acide marin n'est rien de plus que l'acide marin; le phlogistique qu'il contient étant si peu de chose, qu'on ne saurait le découvrir par aucun des moyens qui servent d'ordinaire à manifester sa présence » (3).

Les extraits que nous venons de reproduire se rapportent à des recherches qui furent exécutées au débui de l'année 1774. A partir de ce moment jusqu'en 1777, Priestley s'occupa de compléter ses expériences antérieures. Nous aurions peu de choses

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 74.

<sup>(2)</sup> II. Kopp (Beiträge, 3º Partie, Brunswick, 1875, p. 230) signale que, pour Stahl, l'acide vitriolique volatil ou phlogistiqué est intermédiaire entre le soufre et l'acide vitriolique fixe.

<sup>(3)</sup> Expériences, traduction Gibelin, t. II, p. 7.

à signaler dans cette dernière partie de son œuvre; l'important est l'ensemble des faits qui créent pour ainsi dire la chimie pneumatique; la théorie de Priestley est mauvaise et ses découvertes n'ont rien à gagner à être complétées à la lumière des idées philosophiques qu'il professe.

Signalons cependant une expérience qu'il décrit dans l'édition revue et abrégée de son Ouvrage. Il s'agit de déterminer soi-disant la proportion de phlogistique contenue dans chaque métal. On chauffe, au moyen d'une lentille, les chaux dans une atmosphère d'air inflammable. L'eau formée lui échappe: mais il trouve qu'une once de plomb correspond à 108 onces mesurées d'air inflammable; une once d'étain correspond à 377 mesures (1). Ces chiffres se rapprochent singulièrement des notres; ils représentent 4,4 pour le plomb (au lieu de 4,6) et 15,4 pour l'étain (au lieu de 16,3).

Cependant, malgré ces brillantes recherches expérimentales. Priestley était toujours attiré par des discussions philosophiques et religieuses qui devaient l'absorber presque exclusivement à partir de 1777. Toujours en lutte avec les orthodoxes, il était si discrédité qu'il suffisait, dit-on, de prendre à parti l'illustre savant pour se procurer le plus solide des titres auprès du pouvoir: Priestley pouvait ainsi se vanter d'avoir « la feuille des bénéfices de l'Angleterre ». Il voulut accompagner Cook comme chapelain, l'amirauté ne l'agréa pas.

Désireux de revenir au travail expérimental, il accepta un laboratoire que lui offrait à Birmingham un cercle d'amis, dont Watt et Wedgwood. C'est de ce moment que date l'édition abrégée de son Ouvrage. Mais le vieux lutteur était toujours là sous le chimiste, et, en 89, il accueillit avec un tel enthousiasme les idées nouvelles, que le département de l'Orne, après l'avoir proclamé citoyen français, le désigna pour le représenter à l'Assemblée nationale. Ce titre, d'ailleurs simplement honorifique, devait lui être fatal. En 1791, tandis que plusieurs de ses amis s'étaient réunis pour fêter le 1 j Juillet, on répandit dans Birmingham des accusations mensongères, si bien que la po-

<sup>1</sup> Experiments.... Birmingham, t. 1, 1790, p. 958.

pulace se dirigea vers la maison du savant et la réduisit en cendres. Priestley, étranger aussi bien à la fête anniversaire qu'à tout ce qui se tramait contre lui, eut la douleur de voir détruire en quelques heures les documents scientifiques d'un labeur de près de quarante ans. Il resta malgré cela encore trois ans en Angleterre, puis s'embarqua pour l'Amérique. Il finit par se retirer dans une petite forme isolée près des sources du Susquehannah, sous la protection de Jefferson. Il y termina son Histoire ecclésiastique; en 1796, il écrivait aux principaux chimistes français une défense de la théorie du phlogistique (¹); il mourut le 6 février 1804 dans les sentiments de piété qui avaient animé toute sa vie, et dont l'intolérance et la haine avaient été incapable de le détourner.

## IV. - Scheele.

Charles-Guillaume Scheele est né le 19 décembre 17/2, à Stralsund, ville aujourd'hui prussienne, mais qui appartenait alors à la Suède. Il devint aide en pharmacie vers l'âge de 15 ans chez un certain Bauch, pharmacien à Gothenbourg. Il y trouva des livres : Neumann, Prælectiones Chemica; Lemery, Cours de Chymie: Boerhave, Elementa Chemicæ; Kunckel, Laboratorium chymicum; Rothe, Anleitung zur Chymie. Le jeune apothicaire prend sur son sommeil le temps de les étudier et de répéter les expériences qui y sont décrites. Kunckel et Neumann furent ses maîtres préférés.

Scheele resta 8 ans chez Bauch, puis entra au service de Kjellstrom, pharmacien à Malmo. A ce moment, il eut comme ami Jean Retzius, qui devait devenir fameux par son obstination à professer la théorie du phlogistique jusqu'en 1821. Celui-ci nous a laissé des renseignements instructifs sur la manière de travailler de son célèbre compagnon.

« Il était passionné de chimie mais ne portait aucun intérêt aux autres sciences. Pendant son séjour à Malmo, toutes ses ressources passaient en livres; il les lisait une ou deux fois

<sup>(1)</sup> J.-B. Dumas, Leçons de Philosophie chimique, Paris, 1836, p. 114.

et retenait pour toujours ce qui lui était utile. Sans esprit de système, sans désir de généralisation, l'expérimentation seule l'absorbait. Pendant son apprentissage à Gotenburg, il travaillait sans aucun plan, rien que pour noter les phénomènes, dont il se souvenait d'ailleurs parfaitement. Onze années de pratique constante lui avaient donné dans l'art des manipulations une incomparable habileté et avaient accumulé dans son esprit une telle somme d'observations, que bien rares étaient les chimistes qui auraient pu lui être comparés à cet égard. Ses recherches se font sans aucun esprit de système; là où les partisans d'une dectrine quelconque voient une impossibilité, lui est libre de toute entrave. Je lui avais conseillé, continue Retzius, de tenir un journal de ses expériences; je fus ahuri de leur nombre et de la remarquable habileté qui y avait présidé (¹). »

En 1768, il passe à Stockholm pour diriger la pharmacie de Scharenberg. Il adresse à l'Académie un Mémoire au sujet d'expériences qu'il avait faites sur les « boules de Mars », et où il décrivait probablement l'hydrogène. Le manuscrit fut soumis à l'examen de Bergman, qui ne le jugea pas digne de figurer dans la publication de l'Académie, et il se perdit. Un autre travail sur le sel d'oseille, soumis au même juge, eut le même sort. Et si, malgré sa proverbiale modestie, Scheele éprouva de cet échec quelque amertume, l'histoire nous atteste qu'il ne conçut aucun ressentiment envers l'auteur d'un jugement aussi étrange.

Il avait quitté Stockholm et accepté un emploi dans la pharmacie Lokk à Upsal, là où professait Bergman. Scheele, ami plus que jamais de la retraite et de la solitude, aurait pu vivre longtemps à côté de son juge sans le connaître. Cependant le célèbre professeur « ayani un jour besoin de salpètre, en fait prendre à la pharmacie, l'emploie à l'usage auquel il le destinait et détermine la production d'abondantes vapeurs rouges formée, comme on sait, par l'acide hypo-azotique, mais qui, dans son opinion, n'auraient pas dû se dégager dans les circon-

<sup>\*</sup> T.-E. Thoma, Essays in historical Chemisty, p. 53 et suiv., London Maxmillan; 1897.

stances où le sel avait été placé. Bergman étonné s'en prend à quelque impureté du salpêtre. Il renvoie ce sel par un de ses élèves qui ne manque pas une occasion si belle de rudoyer un peu le pauvre garçon apothicaire qui l'avait livré. Mais Scheele s'informe de ce qui s'est passé, se fait expliquer les détails de l'expérience, et il en donne immédiatement l'explication. A peine celle-ci est-elle rapportée à Bergman, qu'il accourt auprès de Scheele, l'interroge, et découvre, à sa grande surprise, à sa grande joie, sous l'humble tablier de l'élève en pharmacie, un chimiste profond et consommé; un chimiste de haute volée, à qui se sont déjà révélés nombre de faits inconnus, un chimiste qui, loin de s'en tenir aux détails de la pratique, lui développe. sur la composition de l'air et sur la théorie de la chaleur, les idées qui ont servi de base à son Traité de l'Air et du Feu, dans lequel il a dépassé Priestlev et où il s'est quelquefois approché de Lavoisier » (1). Sans reproduire toujours l'historiette, on signale que Gahn s'employa comme intermédiaire dans ce rapprochement entre Bergman et Scheele. Nous n'oublierons certes pas l'ascendant exercé par le modeste élève en pharmacie sur le savant officiel. Cependant il serait peut-ètre injuste de méconnaître l'heureuse influence subie par Scheele; c'est d'ailleurs de la période d'Upsal que datent ses plus belles expériences et notamment la plus grande partie de son célèbre Ouvrage sur L'Air et le Feu.

En février 1775, à l'âge de 32 ans, il était nommé membre de l'Académie des Sciences de Suède. L'année suivante, le Collège Médical le désignait pour gérer à Köping la pharmacie d'une jeune veuve Marguerite Sonneman. «Que je suis heureux, écrit-il à son ami Gahn, de n'avoir plus souei de me nourrir et de me loger. Il n'y a pas de délices comparables à celles que fait naître une découverte... »

Mais l'affaire n'alla pas toute seule. Les Sonneman furent exigeants. Un instant Scheele pensa abandonner la place. Gahn le pressait de venir à Fahlun; Bergman voulait l'avoir à Upsal; Lokk ne demandait pas mieux que de le reprendre; d'Alembert

<sup>(1)</sup> J.-B. Lecons de Philosophie chimique, p. 90, Paris, Ebrard, 1836.

avait écrit à son sujet à Frédéric II, et une position de 1200 thalers lui était offerte à Berlin. Mais, écrit-il à Bergman : « il ne faut manger qu'à sa faim, et si je trouve mon pain à Köping, pourquoi irais-je le chercher ailleurs? » La bourgeoisie et les autorités de Köping avaient manifesté leur sympathie au jeune savant, les Sonneman se trouvèrent ainsi amenés à conciliation, et Scheele s'installa décidément dans la pharmacie. Il fut bien déçu dans ses espérances : au lieu de l'aisance, il ne trouva qu'une situation obérée, au lieu d'une vie paisible, une perspective de privations. Il accepta tout sans se plaindre. Bergman lui avait fait allouer par l'Académie de Suède une rente annuelle de 100 thalers pour l'aider dans ses expériences. Et il montra tant d'énergie qu'en 1782 il était à même de se faire construire une nouvelle habitation. Il allait avoir un laboratoire autre que le réduit qui lui avait servi jusque là malgré les plus rudes intempéries, et où il avait contracté des rhumatismes. Mais il n'en jouit pas longtemps. Au dire de certains historiens, c'est ce mal qui aurait été cause initiale des troubles qui devaient entrainer sa mort; d'autres en donnent des raisons moins claires. Cet événement fatal survint le 22 mai 1786; Scheele avait 43 ans: son mariage avec Marguerite Sonneman avait été célébré deux jours avant. Celle qui avait reçu en héritage, avec une modeste fortune noblement acquise, ce nom glorieux entre tous le troquait quelques mois après contre celui d'un nouveau « proviseur » de la pharmacie, qui fut sans doute plus heureux.

Si Retzius ne nous l'avait pas dit, nous pourrions voir dans l'œuvre même de Scheele qu'il travaillait sans plan préconçu et que son expérimentation n'avait d'autre but que d'expliquer les phénomènes qui se présentaient à lui. On pourrait dire qu'il a touché à tous les domaines de la Chimie. Les acides fluorhy-drique, fluosilicique, manganique, molybdique, tungstique, arsenique, lactique, mucique, oxalique, gallique, pyrogallique, citrique tartrique, urique, malique rappellent chacun une déconverte de Scheele. Il isole le sucre de lait, détermine la composition du sel microcosmique (résidu de l'évaporation de l'urine), du borax, du bleu de Prusse, et prépare l'acide cyanhy-drique. Il démontre que la plombagine est du carbone plus ou

moins ferrugineux et qu'elle est de même nature que la poudre qui se dépose dans l'attaque de l'acier par les acides minéraux. Il détermine la nature de l'hydrogène sulfuré, découvre l'hydrogène arsénié et l'arsénite de cuivre (vert de Scheele). Il trouve de nouvelles méthodes de préparation pour l'éther, la poudre d'Algaroth (oxychlorure d'antimoine), le phosphore, le calomel, la magnésie blanche. Et dans cette simple préparation de l'emplâtre simple, exécuté depuis des siècles par une multitude de pharmaciens, il puise le point de départ de l'une de ses découvertes les plus originales.

Les lettres de Scheele, dont nous devons la publication à M. Nordenskiold (1), établissent que la plupart des expériences de son grand Ouvrage L'Air et le Feu ont été exécutées à Upsal, et que, certainement avant 1773, c'est-à-dire au moins un an avant Priestley et Lavoisier, il avait préparé un gaz qui était appelé à jouer sous le nom d'oxygène un rôle fondamental dans la science. Il le prépare par les carbonates d'argent et de mercure, l'oxyde de mercure, par le nitre et le nitrate de magnésium, par calcination d'un mélange d'oxyde de manganèse et d'acide arsénique. Il est établi, par sa correspondance avec Gahn, que le manuscrit de cet Ouvrage fut envoyé à l'imprimeur à la fin de 1775. Il ne parut qu'en 1777.

Mais l'originalité des découvertes s'établit plus logiquement et plus solidement d'après leur caractère que d'après des discussions de dates. Et, si l'on envisage moins le résultat acquis que le moyen de l'acquérir, l'œuvre de Scheele diffère tout autant de celle de Lavoisier que de celles de Priestley et de Cavendish.

Il est essentiellement chimiste, en ce sens que c'est l'analyse. l'étude des analogies et des différences existant entre les corps, qui constituent le fond de toutes ses méthodes. Elles lui assurent de nombreux succès. « Il ne touchait pas un corps sans faire une découverte », nous dit Dumas. Son seul travail sur la magnésie noire (bioxyde de manganèse) le conduit (1774) à la découverte de l'acide muriatique déphlogistiqué (chlore) dont il fait une

<sup>(1)</sup> C.-W. Scheele, Nachgelassene Briefe und Anfzeichnungen, Herausgegeben von E.-A. Nordenskield, Stockholm, Norstedt; 1892.

étude magistrale, de la baryte, de l'oxygène sur lequel il doit revenir dans son Ouvrage sur L'air et le Feu, et enfin de la nature de la magnésie noire elle-même, qui diffère de toutes les terres connues. Scheele prépare le caméléon minéral; il constate que le bioxyde de manganèse colore le verre; sa forte densité empèche de le confondre avec les terres, d'autant plus que sa solution dans les acides est précipitée par le sel lixiviel du sang ferrocyanure). Tous ses caractères rapprochent la magnésie noire des chaux métalliques et l'éloignent des terres. Ces recherches conduisirent Gahn à la découverte de l'élément métallique qui prit successivement les noms de magnésium, manganesium, manganèse.

Ne cherchons donc pas dans l'œuvre de Scheele des lumières sur le phlogistique, la chaleur et le feu. Mais lorsque nous étudierons, dans le Chapitre suivant, l'origine des lois de poids, et que nous prendrons comme guide un livre de Bergman, nous nous garderons bien d'oublier tout ce qui, dans cette science anonyme, revient à Scheele, la plus grande figure des chimistes septentrionaux à cette époque (¹).

## V. — Les découvertes de Lavoisier.

Le grand chimiste était né à Paris en 1743, d'une famille riche sans luxe, distinguée sans afféterie, des honnêtes gens, nous dit Grimaux (²), où purent se développer les sentiments de loyauté, de justice et cet amour du travail dont la vie de Lavoisier n'est qu'un incessant exemple.

Dès sa jeunesse, il se présente à nous comme un érudit; il fait d'excellentes études littéraires et il y trouve des succès; puis il étudie le droit tout en donnant une grande part de son activité aux lecons de l'abbé La Gaille, pour les Mathématiques et l'Astronomie; de Bernard de Jussieu, pour la Botanique; de

<sup>1.</sup> Les Cauxies complètes de Scheele ont été réunies en deux volumes, Ceplin, r=oi edition allemandes.

of the Course C. Lagrasia, Paris Alcan (3º édition), 1899. Nous puisons d'ans est lattach int Ouvrage la plupart de nos données sur la biographie de Lavoisier.

Rouelle (¹), pour la Chimie; de Guettard pour les Sciences minérales (²). Ce dernier, ami de la famille, en fit son collaborateur et le prit avec lui dans un voyage géologique qu'il entreprit à cheval en Alsace et en Lorraine et qui dura du 14 juin au 19 octobre 1767. Nous y voyons Lavoisier s'occuper avec passion des problèmes qui touchent à l'étude de la nature; il accumule les observations météorologiques. Lavoisier avait travaillé une question d'éclairage posée par l'Académie. Son érudition et son sens pratique lui ouvrent les portes de la docte Assemblée en 1768.

Au reste cette érudition joue un très grand rôle dans la carrière de Lavoisier chimiste. Non pas que, dans ses immortels travaux, il se soit amusé de détails accessoires d'application à d'autres sciences, comme le fait trop souvent Priestley; mais, ayant à instaurer un système nouveau, il devait, pour que ce système fût viable, s'assimiler d'une manière parfaite la science de son époque, cette science qu'il n'a pas créée, mais qu'il a transfigurée.

Avant de faire l'analyse des Mémoires de Lavoisier, nous nous permettrons d'attirer l'attention du lecteur sur ce point de vue qui différencie si bien le grand chimiste de tous ses compétiteurs. Cavendish et Priestley expérimentent simplement, ils tirent des conclusions après, comme ils peuvent avec leur outil vieilli, le phlogistique. Ils ne visent pas, dès l'abord, un grand problème. Lavoisier envisage avant tout une grande

<sup>(1)</sup> Rouelle l'aîné (1703-1770) semble avoir eu sur Lavoisier une très réelle influence. On dit que c'est de lui que nous tiendrions la notion exacte le sel (Dumas, Phil. chim., Paris, 1836, p. 197), qu'il distinguait même les sels neutres acides et alcalins. Baumé aurait seulement accepté la classe des sels neutres. Nous n'avons pas eu le loisir d'étudier, d'après les documents originaux, cette discussion rappelée par Dumas. Nous renvoyons le lecteur à certains passages de la Chymie expérimentale et raisonnée de Baumé (Paris, Didot; 3 vol., 1773, notamment, t. I, p. 208), où l'auteur divise les matières salines en acides et alcalines. Les matières salines acides sont l'acide vitriolique, l'acide nitreux, l'acide marin et le vinaigre. Les matières salines alcalines sont l'alcali marin, l'alcali végétal et l'alcali animal.

<sup>(</sup>²) Grimaux ne nous dit pas qu'il ait particulièrement étudié Condillac.

question à résoudre; il voit dans les faits mis en lumière par ses devanciers et ses contemporains ceux qui peuvent lui servir: chacun de ses Mémoires ne contient, le plus souvent, que quelques expériences très simples, résumés synthétiques admirables de sa pensée et des faits accumulés par d'autres.

Il y avait peut-être encore en 1770 quelques radoteurs qui répétaient, après les alchimistes, que l'eau se change en terre par ébullition. Le jeune Lavoisier se chargea de résoudre définitivement cette question, en faisant bouillir de l'eau, pendant un mois, dans un pélican préalablement pesé vide. Ce traitement a fait perdre au verre une partie de son poids, et l'on retrouve la perte par évaporation de l'eau. L'expérience est bien simple, il est vrai, mais elle peut être intéressante comme le premier exemple de la technique de Lavoisier.

Scheele traite la même question d'une manière indépendante, et combien différente. Il analyse l'eau après ébullition et y retrouve les éléments du verre. Les deux méthodes se complètent, et il n'y aurait pas lieu de discuter ses préférences; mais la première devait manifester sa fécondité d'une manière bien plus rapide et plus souveraine.

En 1772, commencent les grands succès de Lavoisier: il public un Mémoire sur la destruction du diamant par le feu, mais surtout il dépose à l'Académie, le 1<sup>er</sup> novembre 1772, un pli cacheté qu'il a publié plus tard en faisant l'histoire de ses idées. Après avoir rappelé succinctement les œuvres de Jean Rey, de Boyle, de Stahl, etc., il continue comme suit (1):

« Tel était l'était de nos connaissances, lorsqu'une suite d'expériences entreprises en 1772 sur les différentes espèces d'air ou de gaz qui se dégagent dans les effervescences et dans un grand nombre d'opérations chimiques, me firent connaître d'une manière démonstrative quelle était la cause de l'augmentation de poids qu'acquièrent les métaux lorsqu'on les expose à l'action du feu. L'ignorais alors ce que Jean Rey avait écrit en 1630; et, quand je l'aurais connu, je n'aurais pu regarder son opinion à cet égard que comme

<sup>1</sup> Chuvres completes, Paris, 1857-1896; in-70, 6 vol., t. I, p. 102.

une assertion vague, propre à faire honneur au génie de l'auteur, mais qui ne dispensait pas les chimistes de constater la vérité de son opinion par des expériences. J'étais jeune: j'étais nouvellement entré dans la carrière des sciences: j'étais avide de gloire et je crus devoir prendre quelques précautions pour m'assurer la propriété de ma découverte. Il v avait, à cette époque, une correspondance habituelle entre les savants de France et ceux d'Angleterre; il régnait, entre les deux nations, une sorte de rivalité, qui donnait de l'importance aux expériences nouvelles et qui portait quelquesois les écrivains de l'une ou l'autre nation à les contester à leur véritable auteur. Je crus donc devoir déposer, le 1er novembre 1772, l'écrit suivant, cacheté, entre les mains du secrétaire de l'Académie. Ce dépôt a été ouvert à la séance du 5 mai suivant et mention en a été faite en tête de l'écrit. Il était concu en ces termes :

- » Il y a environ huit jours que j'ai découvert que le soufre, en brûlant, loin de perdre de son poids, en acquérait au contraire; c'est-à-dire que, d'une livre de soufre, on pouvait retirer beaucoup plus d'une livre d'acide vitriolique, abstraction faite de l'humidité de l'air; il en est de même du phosphore : cette augmentation de poids vient d'une quantité prodigieuse d'air qui se fixe pendant la combustion et qui se combine avec les vapeurs.
- Cette découverte, que j'ai constatée par des expériences que je regarde comme décisives, m'a fait penser que ce qui s'observait dans la combustion du soufre et du phosphore pouvait bien avoir lieu à l'égard de tous les corps qui acquièrent du poids par la combustion et la calcination; et je me suis persuadé que l'augmentation de poids des chaux métalliques tenait à la même cause. L'expérience a complètement confirmé mes conjectures; j'ai fait la réduction de la litharge dans des vaisseaux fermés, avec l'appareil de Hales, et j'ai observé qu'il se dégageait, au moment du passage de la chaux en métal, une quantité considérable d'air, et que cet air formait un volume mille fois plus grand que la quantité de litharge employée. Cette découverte me paraît une des

plus intéressantes qui aient été faites depuis Stahl, j'ai cru devoir m'en assurer la propriété, en faisant le présent dépôt entre les mains du secrétaire de l'Académie, pour demeurer secret jusqu'au moment où je publierai mes expériences.

» A Paris, ce 1 er novembre 1772.

LAVOISIER. »

En rapprochant cette première Notice de celle que j'avais déposée à l'Académie le 20 octobre précédent, sur la combustion du phosphore; du Mémoire que j'ai lu à l'Académie à sa séance publique de Pâques 1773; enfin de ceux que j'ai successivement publiés, il est aisé de voir que j'avais conçu dès 1772 tout l'ensemble du système que j'ai publié depuis sur la combustion. »

A proprement parler, Lavoisier ne fait aucune découverte expérimentale, mais il interprète sainement celles de ses prédécesseurs et de ses contemporains. Ce n'est pas qu'il introduise dans la science l'usage de la balance, mais, par la force de sa logique, il va l'imposer après dix ans d'efforts pour établir « le doit et avoir de toute expérience » (¹).

Lavoisier va consacrer trois ans de son activité à résoudre le problème de la calcination des métaux, esquissé dans son pli cacheté de 1772. Citons d'abord son Mémoire: Sur la calcination de l'étain dans les vases fermés et sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquiert ce métal pendant cette opération (2), lu à la rentrée publique de l'Académie, à la Saint-Martin 1771. Voici son début:

Il résulte des expériences dont j'ai rendu compte dans les Chapitres V et VI de l'Ouvrage que j'ai publié au commencecement de cette année, sous le titre d'*Opuscules physiques et* chimiques, que, lorsqu'on calcine au verre ardent du plomb ou de l'étain sous une cloche de verre, plongée dans de l'eau ou du mercure, le volume de l'air diminue d'un vingtième environ par l'effet de la calcination, et que le poids du métal

<sup>1 1</sup> Grimain, Lavoisier, p. 99.

<sup>&</sup>amp; Courses, 1, 11, p. 105.

se trouve augmenté d'une quantité à peu près égale à celle de l'air détruit ou absorbé.

» J'ai cru pouvoir conclure, de ces expériences, qu'une portion de l'air lui-même ou d'une matière quelconque, contenue dans l'air, et qui existe dans un état d'élasticité, se combinait avec les métaux pendant leur calcination, et que c'était à cette cause qu'était due l'augmentation de poids des chaux métalliques. »

On connaît, dans ses grandes lignes, son expérience célèbre :

1º Il calcine l'étain en vase clos : aucune augmentation de poids ne se manifeste, et, par conséquent, la matière du feu ni aucune cause extérieure à ce qui se trouve dans la cornue, n'a d'influence.

2º Il ouvre la cornue froide et constate une augmentation de poids. La différence entre les pesées 1º et 2º donne le poids de l'air absorbé pendant la calcination.

3º L'augmentation de poids du métal « est assez exactement égale au poids de la quantité d'air absorbée, ce qui prouve que la portion de l'air qui se combine avec le métal, pendant la calcination, est à peu près de pesanteur spécifique égale à celle de l'atmosphère.

On voit que ce Mémoire n'est pas moins simple que celui de 1770 dans lequel Lavoisier avait traité de la soi-disant transformation de l'eau en terre. La méthode est la même et les faits qui y sont invoqués sont, on peut le dire, dans le domaine public.

Des faits non moins simples encore vont bientôt permettre à Lavoisier de faire un pas décisif.

L'oxyde de mercure a attiré l'attention d'un grand nombre de chimistes, et plusieurs ont publié des observations à son sujet. En 1774, quelques mois avant les constatations de Priestley que nous avons relatées à leur place, Bayen avait observé que le précipité per se se transforme en métal par l'action du verre ardent, qu'il se dégage un air, et que la perte de poids subie dans la réduction est égale au poids de l'air dégagé (¹).

<sup>(1)</sup> LADENBURG, Hist. du dév. de la chimie., p. 12, Paris, 1909.

Le 10 novembre 1774. Lavoisier (¹) lisait à l'Académie un rapport sur une contestation entre Cadet et Beaumé au sujet d'expériences de ce genre.

Rappelons que, selon Priestley, le mercure coulant, pour passer à l'état de chaux, retirait à l'air quelque chose de nitreux.

A la rentrée publique de l'Académie de Pâques 1775. Lavoisier lit un Mémoire Sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente le poids (²). Voici comment il débute :

La plupart des chaux métalliques ne se réduisent, c'està-dire ne reviennent à l'état de métal, que par le contact
immédiat d'une matière charbonneuse, ou d'une substance
quelconque qui contienne ce qu'on nomme le phlogistique.
Le charbon qu'on emploie se détruit en entier dans cette opération, lorsque la dose en est bien proportionnée; d'où il suit
que l'air qui se dégage des réductions métalliques par le charbon
n'est pas un être simple, qu'il est en quelque façon le résultat
de la combinaison du fluide élastique dégagé du métal et de
celui dégagé du charbon; donc, de ce qu'on obtient ce fluide
dans l'état d'air fixe, on n'est point en droit d'en conclure qu'il
existait dans cet état dans la chaux métallique avant sa combinaison avec le charbon.

« Ces réflexions m'ont fait sentir combien il était essentiel, pour débrouiller le mystère de la réduction des chaux métalliques, de diriger mes expériences sur celles qui sont réductibles sans addition (3). »

Lavoisier fait certains essais sur les chaux du fer à l'aide du verre ardent, puis il fixe son choix sur le précipité per se. D'abord il constate que ce corps est bien une chaux du mercure;

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> Omeres, I. IV, p. 188, Paris, 1868.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>1 (I.ms) (5, 1, 11, p. 199).

Banne dit à ce sujet : Cette propriété des chaux d'argent de se redunc et partie en métal, sans addition, leur est commune avec la plupart des clur : de plomb, qui sont en partie réductibles, sans addition de maternalif annuache : Chymic exp. et raisonnée, t. 111, p. 7, Paris, Didot, t' :: et. et.

en effet, calciné avec du charbon, il fournit de l'air fixé. En le calcinant seul, il trouve que le poids d'air qui s'en dégage est égal à celui perdu par le précipité per se dans sa transformation en mercure coulant. Cet air nouveau est la portion la plus pure de l'air, un corps que Lavoisier doit appeler plus tard oxygène. Il dit à son sujet:

· J'ai reconnu avec surprise :

- 1º Qu'il n'était pas susceptible de se combiner à l'eau par l'agitation;
- 2º Qu'il ne précipitait pas l'eau de chaux, mais qu'il la troublait seulement d'une manière presque insensible :
- » ? Qu'il ne contractait aucune union avec les alcalis fixes ou volatils;
  - » 4º Qu'il ne diminuait en rien leur qualité caustique:
- » 5º Qu'il pouvait servir de nouveau à la calcination des métaux;
- » 6º Enfin qu'il n'avait aucune des propriétés de l'air fixe. Loin de faire périr comme lui les animaux, il semblait, au contraire, plus propre à entretenir leur respiration; non seulement les bougies et les corps embrasés ne s'y éteignaient pas, mais la flamme s'y élargissait d'une manière très remarquable; elle jetait beaucoup plus de lumière et de clarté que dans l'air commun; le charbon y brûlait avec un éclat presque semblable à celui du phosphore, et tous les corps combustibles en général s'y consommaient avec une étonnante rapidité. Toutes ces circonstances m'ont pleinement convaincu que cet air, loin d'être de l'air fixe, était dans un état plus respirable, plus combustible, et par conséquent qu'il était plus pur que l'air mème dans lequel nous vivons. »

Et Lavoisier ajoute en manière de conclusion à son Mémoire :

Puisque le charbon disparaît en entier dans la revivification de la chaux du mercure, et qu'on ne retire, dans cette opération, que du mercure et de l'air fixe, on est forcé d'en conclure que le principe auquel on a donné jusqu'ici le nom d'air fixe est le résultat de la combinaison de la portion éminemment respirable de l'air avec le charbon (1). » En précisant de cette manière un des points les plus importants de son pli cacheté de 1772, Lavoisier en faisait une esquisse tout à fait exacte et presque complète de la théorie de la combustion.

Cependant la chaux du mercure se faisait, non seulement par calcination à l'air du vif argent, mais aussi par action de l'acide nitrique sur le même métal. Priestley concluait que le mercure coulant, en se transformant en chaux, enlevait à l'air quelque chose de nitreux. Lavoisier étudie cette question dans un Mémoire, lu le 20 avril 1776, Sur l'existence de l'air dans l'acide nitreux et sur les moyens de décomposer et de recomposer cet acide (2). La meilleure analyse est celle que l'auteur même nous donne à la fin de son travail:

lorsqu'on dissout le mercure dans l'acide nitreux, cette substance métallique s'empare de la portion d'air pur contenue dans l'acide nitreux et qui constitue son acidité; d'autre part, ce métal combiné avec l'air le plus pur se réduit en chaux; de l'autre, l'acide dépouillé de ce même air entre en expansion et forme de l'air nitreux; et la preuve que les choses se passent ainsi dans cette opération, c'est que, si, après avoir ainsi séparé les deux airs qui entraient dans la composition de l'acide nitreux, on les recombine de nouveau, on refait de l'acide nitreux pur, tel qu'on l'avait auparavant, avec cette différence seulement qu'il est fumant.

Lavoisier nous donne là le premier exemple d'un cycle de réactions. Et le fait est intéressant au point de vue de cette méthode rigoureuse d'argumentation que Lavoisier a installée dans la science chimique. Les réactions de ce genre portent le plus souvent en elles-mêmes leur contrôle, et une théorie

Il est assurément curieux de voir la réserve avec laquelle Lavoisier parle encore de cette question cinq ans après : « L'air vital est converti en air tixe par l'addition d'un principe que nous nommerons base de l'air five pour éviter toute discussion sur sa nature. » (Œuores, 1. II, p. 319.)

<sup>- &</sup>lt;sup>2</sup>, Œueres, t. II, p. 129.

fausse ne peut, le plus souvent, s'y adapter. Mais, encore une fois, c'est l'interprétation, non le fait pris en lui-même, qui constitue le mérite de ce Mémoire.

- c Je commencerai, dit-il, avant d'entrer en matière, par prévenir le public qu'une partie des expériences contenues dans ce Mémoire ne m'appartiennent pas en propre; peut-être mème, rigoureusement parlant, n'en est-il aucune dont M. Priestley ne puisse réclamer la première idée; mais comme les faits nous ont conduits à des conséquences diamétralement opposées, j'espère que, si l'on me reproche d'avoir emprunté des preuves des Ouvrages de ce célèbre physicien, on ne me contestera pas au moins la propriété des conséquences.
- » Je terminerai ce Mémoire comme je l'ai commencé en rendant hommage à M. Priestley de la plus grande partie de ce qu'il peut contenir d'intéressant; mais l'amour de la vérité et le progrès des connaissances, auxquels doivent tendre tous nos efforts, m'obligent en même temps de relever une erreur dans laquelle il est tombé et qu'il serait dangereux de laisser accréditer. Ce physicien justement célèbre, avant reconnu qu'en combinant de l'acide nitreux avec une terre quelconque, il en retirait constamment de l'air commun, a cru pouvoir en conclure que l'air de l'atmosphère est un composé d'acide nitreux et de terre. Cette idée hardie se trouve suffisamment renversée par les expériences contenues dans ce Mémoire : il est évident que ce n'est point l'air qui est composé d'acide nitreux, comme le prétend M. Priestley, mais, au contraire, l'acide nitreux qui est composé d'air, et cette seule remarque donne la clef d'un grand nombre d'expériences contenues dans les sections III, IV et V du second volume de M. Priestley.

Lavoisier complète sa théorie de la combustion par son expérience célèbre de l'analyse de l'air par le mercure (1). On chauffe à commencement d'ébullition, pendant 12 jours, un poids donné de mercure dans un volume déterminé d'air confiné; l'oxy-

<sup>(1)</sup> Expériences sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon. Mémoire lu à l'Académie le 3 mai 1777.

gène est absorbé et l'oxyde qui s'est formé, étant séparé de l'excès de mercure, régénère par calcination le volume d'oxygène qu'a perdu la masse d'air confiné mise en expérience. Encore une fois, aucun fait nouveau dans cette expérience; à la rigueur, elle ne nous apprend même rien que nous ne sachions sur la composition de l'air atmosphérique. Mais, ce qui est nouveau, c'est l'ordonnance expérimentale, tout autant que l'élégance de la méthode. Lavoisier poursuit toujours la réalisation de son plan; c'est bien l'air éminemment pur qui provoque la calcination du mercure, ce fait acquiert la certitude absolue.

On savait, il est vrai, que la calcination d'un métal, aussi bien que la respiration animale, rendent un air confiné incapable d'entretenir la combustion. D'après Priestley, ces phénomènes dégageaient du phlogistique. Lavoisier démontre au contraire que, dans la calcination du mercure, il y a seulement absorption d'air respirable : si l'on ajoute à la mofette irrespirable recueillie après l'expérience environ un quart de son volume d'air éminemment pur, on régénère l'air atmosphérique avec toutes ses propriétés. Au contraire, pour rendre à l'air respiré ses qualités premières, il faut d'abord lui enlever, au moyen d'eau de chaux ou d'alcali, l'acide crayeux aériforme.

Des faits du même ordre s'observent dans la combustion des chandelles  $({}^1)$  (1777).

Lavoisier (2) refait alors (1777) pour l'acide vitriolique ce qu'il a fait pour l'acide nitreux: l'action de l'acide vitriolique sur le mercure dégage de l'acide sulfureux aériforme et il se forme du vitriol mercuriel. La calcination de ce dernier donne de l'air éminemment respirable et de l'acide sulfureux aériforme. Le Mémoire complète la théorie de la combustion en ce sens que l'acide vitriolique est le résultat direct de l'oxydation du soufre; il n'en était pas de même de l'acide nitrique.

La combustion du phosphore confirme ses idées sur la com-

<sup>1 (</sup>I noves 1, 11, p. 18".

Sur la desolution du marcure dans l'acide vitriolique et sur la résolution de cel wale en acide sulfureus aériforme et en air éminemment respivable (Lavres, 1, 11, p. 194).

bustion (1777) (1), puis le conduit au Mémoire sur la combustion en général (2) :

« L'air est composé, suivant moi, de la matière du feu comme dissolvant, combinée avec une substance qui lui sert de base et en quelque façon qui la neutralise: toutes les fois qu'on présente à cette base une substance avec laquelle il a plus d'affinité. elle quitte son dissolvant, dès lors le matière du feu reprend ses droits, ses propriétés et reparaît à nou yeux avec chaleur, flamme et lumière ».

Mais, cette citation, nous la donnons plutôt en manière de critique du Mémoire, et pour montrer que l'idée de phlogistique exerçait encore, bien qu'il s'en défendit, une certaine influence sur l'esprit de Lavoisier.

Le Mémoire ne fait d'ailleurs que résumer des faits que le grand chimiste nous a fait connaître et qui sont maintenant connus de tout débutant dans la science.

- 1º Dans toute combustion, « il y a dégagement de matière du feu et de la lumière »;
- 2º Les corps ne brûlent que dans une seule espèce d'air (air vital):
- 3º Dans toute combustion, cet air disparaît, tandis que le poids du corps brûlé augmente;
- 4º Un corps qui brûle donne un acide. La calcination des métaux donne des chaux.

La « théorie nouvelle de la combustion » que présente Lavoisier, ou plutôt cette « hypothèse » explique, comme il le dit. d'une manière très satisfaisante, les phénomènes de la combustion.

« J'ai déjà jeté les premiers fondements de cette hypothèse p. 279 et 280 de mes Opuscules physiques et chimiques; mais j'avoue que, peu confiant dans mes propres lumières, je n'osai pas alors mettre en avant une opinion qui pouvait paraître singulière, et qui était directement contraire à la théorie de Stahl, et à celle de plusieurs hommes célèbres qui l'ont suivi.

<sup>(4)</sup> Œuvres, 1. 11, p. 139 (Mém: de l'Académie, 1777, p. 65).

<sup>(2)</sup> Œuvres, t. 11, p. 225 (Ibid., 1777, p. 592).

" Quoiqu'une partie des raisons qui m'ont arrêté subsistent peut être encore aujourd'hui, cependant les faits qui se sont multipliés depuis cette époque et qui me paraissent favorables à mes idées, m'ont affermi dans mon opinion : sans être plus fort, je suis devenu plus confiant, et je crois avoir assez de preuves, ou au moins de probabilités, pour que ceux mêmes qui ne seraient pas de mon avis ne puissent me blâmer d'avoir écrit. »

Mais Lavoisier oppose son « hypothèse » nouvelle à une autre « hypothèse », celle du phlogistique :

« Les phénomènes de la combustion s'expliquent d'une manière très heureuse dans l'hypothèse de Stahl; mais il faut supposer avec lui qu'il existe de la matière du feu, du phlogistique fixé dans les métaux, dans le soufre et dans les corps qu'il regarde comme combustibles : or, si l'on demande aux partisans de la doctrine de Stahl de prouver l'existence de la matière du feu dans les corps combustibles, ils tombent nécessairement dans un cercle vicieux et sont obligés de répondre que les corps combustibles contiennent de la matière du feu parce qu'ils brûlent, et qu'ils brûlent parce qu'ils contiennent de la matière du feu; or, il est aisé de voir qu'en dernière analyse, c'est expliquer la combustion par la combustion.»

L'hypothèse du phlogistique deviendra inutile et devra être rejetée, si la théorie nouvelle peut expliquer aussi bien les faits sans invoquer l'existence de cette matière insaisissable du feu dans les corps combustibles.

Nétait-ce pas l'oxygène qui avait chassé de la science le phlogistique? Cet élément, le plus important de la nature, entrait dans la composition des principaux acides connus, les acides nitreux, vitriolique, crayeux, phosphorique, saccharique; il entrait aussi dans toutes les chaux métalliques. L'oxygène devenait la cheville ouvrière de ces deux groupes fondamentaux, les acides et les bases, dont Lavoisier avait puisé la notion dan l'enscienement de Rouelle. De là à supposer que l'oxygène était l'élément indispensable à chacune de ces deux fonctions contraires, il n'y avait qu'un pas; et Lavoisier ne put résister à cette tendance d'imagination. Pourquoi attribua-t-il plus

d'importance à la formation des acides qu'à celle des bases? Faut-il voir là une manifestation de l'empire qu'avaient dû exercer sur son esprit ses découvertes relatives à la combustion du soufre et du phosphore? On ne recherche pas la logique d'une erreur. Toujours est-il que l'air vital devint l'oxygène.

Avec les principes exigeants que Lavoisier devait exposer quelques années plus tard dans son introduction à la nomenclature chimique, ce nom oxygène constituait une erreur difficilement explicable. « Engendrant les acides » (oξος, γενναω) était nécessairement une expression inexacte, puisque l'élément nouveau donnait aussi naissance aux bases; mais l'expression devait être comprise comme « élément indispensable à l'acidité ».

« Les acides sont composés de deux substances de l'ordre de celles que nous regardons comme simples, l'une qui constitue l'acidité et qui est commune à tous..., l'autre qui est propre à chaque acide, qui est différente pour chacun (1) ».

C'est donc en 1777 que Lavoisier donne à l'air vital le nom d'oxygine, plus tard oxygène. Nous verrons quels efforts devront être faits pendant 30 ans pour effacer de la science ce simple écart d'imagination du grand chimiste français, pour renverser ce « fétiche » qui d'après certains historiens lui aurait fait fermer les yeux devant la découverte dont il nous reste à parler, la composition de l'eau.

Mais avant de rapporter les expériences de Lavoisier dans cette direction, arrètons-nous un instant à une question d'ordre plus général, pour nous demander quelle devait être, à ce moment de sa carrière, sa manière de voir au sujet des éléments d'Aristote.

C'est bien à tort, ce nous semble, que nous prêtons souvent à Lavoisier nos idées actuelles sur les éléments connus de son temps, et que nous nous figurons que les notions des philosophes grecs, contre lesquelles avait commencé à guerroyer Van Helmont, devaient disparaître comme par un coup de baguette magique de Lavoisier. Mainte citation, parmi celles que nous

<sup>(1)</sup> Méthode de nomenclature chimique, par Morveau, Laveisier, etc., Paris, 1787, p. 19.

avons faites, témoignent de sa prudence. Adversaire décidé du phlogistique dès le début de sa carrière chimique, il n'en a pas moins subi inconsciemment l'influence. Il ne devait pas en être autrement des anciennes conceptions sur les éléments.

Déjà, à plusieurs reprises, nous avons fait allusion à la notion objective d'élément gazeux, telle que pouvaient la concevoir ceux mêmes qui avaient contribué notamment à découvrir la nature de l'air atmosphérique. Nous avons puêtre surpris de la conception de Priestley, non pas seulement en ce qui concerne les éléments, mais aussi relativement à quelques gaz « distincts », ceux que nous appelons des individus. A la vérité, les Mémoires des savants de cette époque ne discutent pas des éléments dans le sens que Boyle avait donné à ce mot : c'est déjà beaucoup de séparer les gaz et de les distinguer. Il faut recourir aux Traités et aux Ouvrages les plus généraux pour se faire une idée de la mentalité de ce temps. Parlant de l'air vital, Guyton de Morveau nous dit en 1787 :

6 Cette portion de l'air n'est pas toujours dans l'état gazeux ou aériforme; elle se décompose dans un grand nombre d'opérations et laisse aller, du moins en partie, la lumière et le calorique qui sont des principes constituants comme air vital.

Cette opinion semble pouvoir être considérée comme orthodoxe, puisqu'elle est émise par Morveau dans un Ouvrage que Lavoisier a signé avec lui (¹). Mais au moment où nous sommes arrivés, en 1777, Lavoisier pouvait-il considérer comme un élément l'azote, cette « mofette » rebelle jusque-là à toute manifestation chimique? Le grand chimiste avait déjà probablement une idée claire de la nature élémentaire de l'oxygène, puisqu'il l'avait vu se déplaçant dans les oxydations; mais nous voyons, par la citation de Morveau, que cette notion devait encore se simplifier par la suite. Celle que nous avons actuellement ne pouvait régner sans partage qu'après la disparition du phlogistique. Lavoisier a déjà combattu celui-ci, mais avec une certaine réserve, et bien qu'il s'en défende, sa notion de l'élément est empore tout imprégnée des idées de Stahl.

A Namenelature chimique, p. 39. Paris, 1787.

Si, à ce moment, la notion d'élément pouvait comporter encore une certaine confusion, il est bien certain cependant que le premier des éléments d'Aristote avait fini son règne. On sait positivement et depuis longtemps qu'il existe, non pas un « air », mais des « airs », et l'on sait depuis quelques années que l'air atmosphérique contient plusieurs gaz.

Il n'en était pas de même des trois autres éléments d'Aristote. La terre était un terme trop vague pour pouvoir être si aisément extirpé de la science. Évidemment, personne ne croyait plus à toutes les erreurs philosophiques que recélait ce vieux mot. Certains considéraient bien encore par exemple, pour les gaz. l'inflammabilité comme une propriété spécifique, une véritable abstraction, mais ils ne poussaient pas la logique jusqu'à considérer de la même manière « la terre »; celle-ci était remplacée par « les terres »; et encore, « il est à présumer, nous dit Lavoisier, que les terres cesseront bientôt d'être considérées au nombre des substances simples » (¹).

Le feu donnait déjà neissance à discussion. Dans son Mémoire sur la chaleur, en collaboration avec Laplace (²). Lavoisier signale bien les deux hypothèses, l'une regardant la chaleur comme un fluide, l'autre comme un mouvement. Mais ne faut-il pas voir là l'influence des idées de son collaborateur? C'est plutôt à la première des deux hypothèses qu'il semble se rallier, au cours de ses Mémoires (³), et bien qu'il ait dirigé certaines expériences pour déterminer si la chaleur est de nature pondérable, il la classe au nombre des éléments dans son Traité de Chimie et dans sa nomenclature.

Cependant, au moment où nous sommes arrivés, rien n'est encore fait pour l'analyse de l'eau. Plusieurs savants disputent à Lavoisier, et sur quelques points avec avantage. l'honneur d'avoir établi ce fait capital dans l'histoire des sciences.

Le Mémoire de Lavoisier est lu en novembre 1783 (1). Nous

<sup>(1)</sup> Tràité de Chimie, 2º édition, Paris, 1793.

<sup>(2)</sup> Mémoire sur la chaleur, 1780.

<sup>3)</sup> Euvres, t. II, p. 648, dans les Réflexions sur le phlogistique, 1783.

<sup>(\*)</sup> Mémoire dans lequel on a pour objet de prouver que l'eau n'est point une substance simple, un élément proprement dit, muis qu'elle est susceptible de décomposition et de recomposition (*Œuores*, t. II, p. 334).

en donnerons un extrait suffisant pour le mettre en parallèle avec celui de Cavendish, nous réservant de revenir ultérieurement sur cette « question de l'eau » qui a passionné les esprits.

Si on brûle ensemble sous une cloche de verre, au moyen des caisses pneumatiques que j'ai décrites dans un Mémoire particulier, un peu moins de deux parties d'air inflammable aqueux, contre une partie d'air vital, en supposant que l'un et l'autre soient parfaitement purs, la totalité des deux airs est absorbée, et l'on trouve, à la surface du mercure sur lequel se fait cette expérience, une quantité d'eau égale en poids à celui de deux airs qu'on a employés : je suppose, comme je l'ai dit, que les deux airs soient parfaitement purs (et c'est une condition, il est vrai, difficile à obtenir), mais dans le eas du mélange, il y a un résidu plus ou moins considérable, et il y a dans le poids de l'eau qui s'est formée, un déficit égal à celui de ce résidu.

L'eau qu'on obtient par ce procédé est parfaitement pure et dans l'état d'eau distillée; quelquefois elle est imprégnée d'une légère portion d'air fixe, et c'est une preuve alors, ou que l'air inflammable aqueux tenait de la substance charbonneuse en dissolution, ou que l'un des deux airs était mélangé d'air fixe. Tel est, en général, le résultat de la combustion de l'air vital et de l'air inflammable: mais comme on a voulu élever quelques doutes sur l'antériorité de cette découverte, je me crois obligé d'entrer dans quelques détails sur la suite des expériences qui m'y ont conduit. Les premières tentatives qui aient été faites pour déterminer la nature du résultat de la combustion de l'air inflammable remontent à 1776 ou 1777. A cette époque, M. Macquer avant présenté une soucoupe de porcelaine blanche à la flamme de l'air inflammable qui brûlait tranquillement à l'orifice d'une bouteille, il observa que cette flamme n'était accompagnée d'aucune fumée fuligineuse; il trouva seulement la soucoupe mouillée de gouttelettes assez sensibles d'une liqueur blanche comme de l'eau, et qu'il a reconnue, ainsi que M. Sigaud de la Fond, qui assistait à cette expérience, pour de l'eau pure (Voyez Dictionnaire de Chimie, seconde édition, article gaz inflammable). Je

n'eus pas connaissance alors de l'expérience de M. Macquer, et j'étais dans l'opinion que l'air inflammable, en brûlant, devait donner de l'acide vitriolique ou de l'acide sulfurique. M. Bucquet, au contraire, pensait qu'il en devait résulter de l'air fixe.

» Pour éclaireir nos doutes, nous remplimes, au mois de septembre 1777, M. Bucquet et moi, d'air inflammable obtenu par la dissolution du fer dans l'acide vitriolique, une bouteille de cinq à six pintes; nous la retournâmes, l'ouverture en haut, et, pendant que l'un de nous allumait l'air avec une bougie à l'orifice de la bouteille, l'autre y versa très promptement, à travers la flamme même, deux onces d'eau de chaux; l'air brûla d'abord paisiblement à l'ouverture du goulot. qui était fort large; ensuite la flamme descendit dans la bouteille, et elle s'y conserva encore quelques instants. Pendant tout le temps que la combustion dura, nous ne cessâmes d'agiter l'eau de chaux et de la promener dans la bouteille, afin de la mettre, le plus qu'il serait possible, en contact avec la flamme; mais la chaux ne fut point précipitée; l'eau de chaux ne fit que loucher très légèrement, en sorte que nous reconnûmes évidemment que le résultat de la combustion de l'air inflammable et de l'air atmosphérique n'était point de l'air fixe.

» Cette expérience, qui détruisait l'opinion de M. Bucquet, ne suffisait pas pour établir la mienne : j'étais, en conséquence, curieux de la répéter ou d'en varier les circonstances, de manière à la confirmer ou à la détruire. Ce fut dans l'hiver de 1781 à 1782 que je m'en occupai, et M. Gingembre, déjà connu de l'Académie, voulut bien être mon coopérateur, pour une expérience qu'il m'était impossible de faire seul. Nous prîmes une bouteille de six pintes, que nous remplîmes d'air inflammable, nous l'allumâmes très promptement, et nous y versâmes en même temps deux onces d'eau de chaux; aussitôt nous bouchâmes la bouteille avec un bouchon de liège, traversé d'un tube de cuivre terminé en pointe, et qui correspondait par un tuyau flexible, avec une caisse pneumatique remplie d'air vital. Le bouchon ayant interrompu le contact

de l'air inflammable et de l'air de l'atmosphère, la surface de l'air inflammable cessa de brûler, mais il se forma à l'extrémité da tube de cuivre, dans l'intérieur de la bouteille, un beau dard de flamme très brillant, et nous vimes avec beaucoup de plaisir l'air vital brûler dans l'air inflammable, de la même manière et avec les mêmes circonstances que l'air inflammable brûle dans l'air vital. Nous continuâmes assez longtemps cette combustion, en agitant l'eau de chaux et en la promenant dans la bouteille sans qu'elle donnât la moindre apparence de précipitation; enfin, une légère détonation qui se fit, et que nous attribuâmes à quelque portion d'air commun qui sans doute était rentré, éteignit la flamme et mit fin à l'expérience.

Nous répétames deux fois cette expérience, en substituant à l'eau de chaux : dans l'une, de l'eau distillée; dans l'autre, de l'alcali affaibli; l'eau, après la combustion, se trouva aussi pure qu'auparavant; elle ne donnait aucun signe d'acidité, et la liqueur alcaline était précisément dans le même état qu'elle était avant l'expérience.

Ces résultats me surprirent d'autant plus que j'avais antérieurement reconnu que, dans toute combustion, il se formait un acide, que cet acide était l'acide vitriolique si l'on brûlait du soufre, l'acide phosphorique si l'on brûlait du phosphore. l'air fixe si l'on brûlait du charbon; et que l'analogie m'avait porté invinciblement à conclure que la combustion de l'air inflammable devrait également produire un acide.

Cependant rien ne s'anéantit dans les expériences; la seule matière du feu, de la chaleur et de la lumière a la propriété de passer à travers les pores des vaisseaux; les deux airs, qui sont des corps pesants, ne pouvaient donc avoir disparu, ils ne pouvaient è tre anéantis : de là la nécessité de faire les expériences avec plus d'exactitude et plus en grand. Je fis construire en conséquence une seconde caisse pneumatique, afin que, l'une fournissant l'air inflammable, l'autre l'air vital, on pût continuer pius longtemps la combustion; au lieu d'un simple ajutoir de cuivre, j'en fis faire un double destiné à conduire les deux airs; des robinets, adaptés à chacun, donnaient la facilité de ménager à volonté les quantités d'airs : ces deux ajutages, ou

plutôt ce double ajutage, car il n'en formait qu'un à deux tuyaux, s'appliquait à frottement à la tubulure supérieure de la cloche où devait se faire l'expérience; il avait été usé dessus de la même manière qu'on use un bouchon de cristal pour l'ajuster à un flacon.

- » Ce fut le 24 juin 1783 que nous fîmes cette expérience, M. de Laplace et moi, en présence de MM. Le Roi, Vandermonde, de plusieurs autres académiciens et de M. Blagden, aujourd'hui secrétaire de la Société Royale de Londres; ce dernier nous apprit que M. Cavendish avait déjà essayé, à Londres, de brûler de l'air inflammable dans des vaisseaux fermés et qu'il avait obtenu une quantité d'eau très sensible.
- » Nous commençâmes d'abord à chercher, par voie de tâtonnement, quelle devait être l'ouverture de nos robinets pour fournir la juste proportion des deux airs; nous y parvinmes aisément, en observant la couleur et l'éclat du dard de flamme qui se formait au bout de l'ajutoir; la juste proportion des deux airs donnait la flamme la plus lumineuse et la plus belle. Ce premier point trouvé, nous introduisimes l'ajutoir dans la tubulure de la cloche, laquelle était plongée sur du mercure, et nous laissâmes brûler les airs jusqu'à ce que nous eussions épuisé la provision que nous en avions faite : dès les premiers instants, nous vimes les parois de la cloche s'obscurcir et se couvrir de vapeurs; bientôt elles se rassemblèrent en gouttes, et ruisselèrent de toutes parts sur le mercure, et, en quinze ou vingt minutes, sa surface s'en trouva couverte. L'embarras était de rassembler cette eau, mais nous y parvinmes aisément en passant une assiette sous la cloche sans la sortir du mercure, et en versant ensuite l'eau et le mercure dans un entonnoir de verre en laissant ensuite couler le mercure, l'eau se trouva réunie dans le tube de l'entonnoir; elle pesait un peu moins de 5 gros.
- Cette eau, soumise à toutes les épreuves qu'on pût imaginer, parut aussi pure que l'eau distillée : elle ne rougissait nullement la teinture de tournesol; elle ne verdissait pas le sirop de violettes; elle ne précipitait pas l'eau de chaux; enfin, par tous les réactifs connus, on ne put y découvrir le moindre indice de mélange.

· Comme les deux airs étaient conduits des caisses pneumatiques à la cloche par des tuyaux flexibles de cuir, et qu'ils n'étaient pas absolument imperméables à l'air, il ne nous a pas été possible de nous assurer de la quantité exacte des deux airs dont nous avons ainsi opéré la combustion; mais, comme il n'est pas moins vrai en physique qu'en géométrie que le tout est égal à ses parties, de ce que nous n'avions obtenu que de l'eau pure dans cette expérience, sans aucun autre résidu, nous nous sommes crus en droit d'en conclure que le poids de cette eau était égal à celui des deux airs qui avaient servi à la former. On ne pourrait faire qu'une objection raisonnable contre cette combustion : en admettant que l'eau qui s'était formée était égale en poids aux deux airs, c'était supposer que la matière de la chaleur et de la lunière qui se dégage en grande abondance dans cette opération, et qui passe à travers les pores des vaisseaux, n'avait pas de pesanteur; or, on pouvait regarder cette supposition comme gratuite. Je me suis donc trouvé engagé dans cette question importante, savoir și la matière de la chaleur et de la lumière a une pesanteur sensible et appréciable dans les expériences physiques, et j'ai été déterminé pour la négative, d'après des faits qui me paraissent très concluants, et que j'ai exposés dans un mémoire déposé depuis plusieurs mois au Secrétariat de l'Académie. Comme l'expérience dont je viens de donner les détails avait acquis beaucoup de publicité, nous en rendîmes compte des le lendemain 25 à l'Académie, et nous ne balançames pas à conclure que l'eau n'est point une substance simple, et qu'elle est composée poids pour poids d'air inflammable et d'air vital.

Nous ignorions alors que M. Monge s'occupât du même objet, et nous ne l'apprimes que quelques jours après par une lettre qu'il adressa à M. Vandermonde et que ce dernier lut à l'Académie; il y rendait compte d'une expérience du même genre, et qui lui a donné un résultat tout semblable. L'appareil de M. Monge est extrêmement ingénieux : il a apporté infiniment de soin à déterminer la pesanteur spécifique des deux airs; il a opéré sans perte, de sorte que son expérience

est beaucoup plus concluante que la nôtre et ne laisse rien à désirer; le résultat qu'il a obtenu a été de l'eau pure, dont le poids s'est trouvé, à très peu de chose près, égal à celui des deux airs.

» En rapprochant le résultat de ces premières expériences de ceux que nous avons obtenus, M. Meusnier et moi, dans des expériences faites postérieurement en commun, et dont je parlerai bientôt, il paraîtrait que la proportion en volume du mélange des deux airs, en les supposant l'un et l'autre dans leur plus grand degré de pureté, est de 12 parties d'air vital et de 22,924345 d'air inflammable; mais on ne peut disconvenir qu'il ne reste encore quelque incertitude sur l'exactitude de cette proportion. En partant, au surplus, de cette donnée, qui ne doit pas s'écarter de beaucoup du vrai, et en supposant qu'à 28 pouces de pression et à 10° du thermomètre, l'air vital pèse 0,47317 grain le pouce cube, et l'air inflammable 0,037449 grain, ainsi qu'il résulte des expériences faites avec M. Meusnier, on trouve qu'une livre d'eau est composée ainsi qu'il suit :

	Livres.
Air vital, ou plutôt principe oxygine	0,86866273
Air inflammable, ou plutôt principe inflammable de l'eau.	0,13133727
Total	1,00000000

" Ces nombres, exprimés en fractions vulgaires de livres reviennent à :

	Onces.	Gros.	Grains.
Principe oxygine	13	7	13.6
Principe inflammable		()	58.1
Total	16		

» Cette seule expérience de la combustion des deux airs, et leur conversion en eau, poids pour poids, ne permettait guère de douter que cette substance, regardée jusqu'ici comme un élément, ne fût un corps composé; mais pour constater une vérité de cette importance, un seul fait ne suffisait pas; il fallait multiplier les preuves, et, après avoir composé artificiellement de l'eau, il fallait la décomposer : je m'en suis occupé pendant les vacances de 1783, et j'ai rendu compte très sommairement du succès de mes tentatives, dans un mémoire lu à la rentrée publique de la Saint-Martin, et dont l'extrait a été publié dans plusieurs journaux. »

La seconde partie du Mémoire, où Lavoisier traite de l'anaiyse de l'eau, n'est pas moins remarquable que la première. Il y rapporte notamment les idées de Laplace telles qu'elles avaient été énoncées par lui :

Par l'action des acides, le métal se dissout sous forme de chaux, c'est-à-dire, uni à l'air vital, et, relativement au fer, cette quantité d'air forme le quart ou le tiers de son poids. La dissolution avant également lieu dans les vaisseaux fermés, il est visible que l'air vital n'est point fourni par l'atmosphère; il ne l'est pas non plus par l'acide; car on sait, d'après les expériences de M. Lavoisier, que l'acide vitriolique, privé d'une partie de l'air vital qu'il renferme, donne de l'acide sulfureux ou du soufre; or, on n'a aucun de ces deux résultats lorsqu'on dissout le fer dans de l'acide vitriolique suffisamment affaibli : d'ailleurs, ce qui prouve que l'acide n'est point altéré par son contact sur le fer, c'est qu'après cette action il faut, pour le saturer, ainsi que M. Lavoisier l'a constaté, employer la même quantité d'alcali. Il ne reste donc que l'eau à laquelle on puisse attribuer l'air vital qui s'unit au métal dans sa dissolution; elle se décompose donc, et son principe inflammable se développe sous forme d'air : il suivait de là que si, par la combustion, on combinait de nouveau ce même principe avec l'air vital, on reproduirait l'eau qui s'est décomposée; cette conséquence étant confirmée par plusieurs expériences incontestables, elle fournit une nouvelle preuve de la décomposition de l'eau par l'action des acides sur les métaux, lorsqu'il en résulte de l'air inflammable.

La considération de cet air nous conduit encore au même tésultat: car il n'est point dù aux acides qui, comme nous venous de l'observer, n'éprouvent point d'altérations dans teur action sur les métaux, et, s'il venait des métaux mêmes, ou devrait également obtenir de l'air inflammable par l'action de l'acide nitreux. On pourrait, à la vérité, supposer que cet air entre dans la formation de l'acide nitreux qui se dégage de cette opération; mais alors l'air inflammable devrait reparaître, lorsqu'en combinant l'air nitreux avec l'air vital on reproduit l'acide nitreux; d'ailleurs, l'action de l'acide nitreux sur le mercure développe de l'air nitreux; il ne paraît pas cependant que le mercure lui fournisse de l'air inflammable, puisque la chaux mercurielle qui a résulté de cette action se revivifie sans addition d'air inflammable et par la simple chaleur. Les considérations sur les bases des airs vital et inflammable, dont l'une se combine et dont l'autre se développe dans les dissolutions métalliques, se réunissent donc pour faire voir que l'eau se décompose dans ce : opérations.

Lavoisier rapporte ensuite que :

M. Blagden, qui était à Paris, nous donna une connaissance exacte des expériences faites par M. Priestley sur la revivification des chaux métalliques dans l'air inflammable.

La « sorte de rivalité » qui fait que Lavoisier cite surtout Priestley pour le combattre, lui procure ici, encore une fois, une belle victoire. Le phlogistique n'entre pas en cause : lorsqu'on chauffe du minium dans l'hydrogène, il se forme de l'eau et du plomb, c'est tout.

Enfin Lavoisier signale dans le même Mémoire que, chargé par l'Académie d'étudier les moyens les plus économiques de préparer de l'air inflammable en vue des machines aérostatiques, il fut amené à faire agir l'eau sur le fer chauffé au rouge. Il rendait ainsi du même coup industrielle une expérience nouvelle qui se trouvait classée au nombre des réactions les plus importantes de la Chimie.

Devons-nous conclure de ces faits, pourtant si évidents à nos yeux, que la composition de l'eau et l'action l'un sur l'autre des deux éléments qui la constituent fussent définitivement acquises à la science? Le passage suivant soulève à cet égard un doute très curieux. Il est tiré d'un Mémoire de Lavoisier paru un mois plus tard (1):

i Mémoire sur l'affinité du principe oxygène avec les différentes substances auxquelles il est susceptible de s'unir, décembre 1783 (Œucres, t. H. p. 546).

Il résulte des expériences dont j'ai rendu compte dans mes précédents Mémoires que le principe oxygine combiné avec la matière de la chalcur constitue l'air vital; que cette même substance, combinée avec le soufre, forme l'acide vitriolique; avec l'air nitreux. l'acide nitreux; avec le sucre, l'acide saccharin; avec le phosphore, l'acide phosphorique; avec le charbon, l'air fixe ou acide charbonneux; avec l'air inflammable aqueux, l'eau et peut-être l'acide nitreux suivant la différence de proportions; que ce principe... »

Ces travaux célèbres de Lavoisier sur la composition de l'eau, établie par synthèse et par analyse, reliée, grâce à la collaboration de Laplace, aux plus grands phénomènes de la Chimie, donnait le coup de grâce au phlogistique. Comme le disait Lavoisier lui-même en une autre circonstance, sans être plus fort, il était devenu plus confiant. Il publie en 1783, dans les Mémoires de l'Académie des Sciences, ses Réflexions sur le phlogistique (1). L'œuvre de Stahl n'avait jamais été jugée avec autant de profondeur:

"De ce que quelques corps brûlaient et s'enflammaient, Stahl en a conclu qu'il existait en eux un principe inflammable. S'il s'était borné à cette simple observation, son système ne lui aurait pas mérité, sans doute, la gloire de devenir un des patriarches de la Chimie et de faire une sorte de révolution dans cette science. Rien n'était plus naturel, en effet, que de dire que les corps combustibles s'enflamment parce qu'ils contiennent un principe inflammable; mais on doit à Stahl deux découvertes importantes, indépendantes de tout système, de toute hypothèse, qui seront des vérités éternelles.

La première c'est que les métaux sont des corps combustibles, que la calcination est une véritable combustion, et qu'elle en présente tous les phénomènes.

La seconde c'est que la propriété de brûler, d'être inflammable, peut se transmettre d'un corps à un autre. Si l'on mèle, par exemple, du charbon, qui est combustible, avec de l'acide vitriolique qui ne l'est pas. l'acide vitriolique se convertit en

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) Илиге, 1. П. р. 603.

soufre, il acquiert la propriété de brûler, tandis que le charbon la perd. Il en est de même des substances métalliques; elles perdent par la calcination leur qualité combustible; mais si on les met en contact avec du charbon ou en général avec des corps qui aient la propriété de brûler, elles se revivifient, c'està-dire qu'elles reprennent aux dépens de ces substances la propriété d'être combustible. »

Et, après avoir examiné une à une toutes les définitions qu'on avait données du phlogistique, après en avoir successivement fait le procès, Lavoisier les résume point par point de la manière suivante :

«Toutes ces réflexions confirment ce que j'ai avancé, ce que j'avais pour objet de prouver, ce que je vais répéter encore, que les chimistes ont fait du phlogistique un principe vague, qui n'est point rigoureusement défini, et qui, en conséquence, s'adapte à toutes les explications dans lesquelles on veut le faire entrer : tantôt ce principe est pesant et tantôt il ne l'est pas; tantôt il est le feu libre et tantôt il est le feu combiné avec l'élément terreux; tantôt il perce à travers les pores des vaisseaux, tantôt ils sont imperméables pour lui; il explique à la fois la causticité et la non-causticité, la diaphanéité et l'opacité, les couleurs et l'absence des couleurs. C'est un véritable Protée qui change de forme à chaque instant.

» Il est temps de ramener la Chimie à une manière de raisonner plus rigoureuse, de dépouiller les faits dont cette science s'enrichit tous les jours de ce que les raisonnements et les préjugés y ajoutent; de distinguer ce qui est de fait et d'observation d'avec ce qui est systématique et hypothétique...»

Lavoisier cherche donc dans la seconde partie de son Mémoire, à résumer l'état de la théorie nouvelle. Cependant, au lieu de considérer le fait chimique pur et simple, comme ses successeurs devaient s'y habituer insensiblement, il prétend donner en même temps l'explication du phénomène calorimétrique.

« La combustion n'est autre chose que l'effet qui a lieu dans le moment où le principe oxygine abandonne la matière de la chaleur pour s'engager dans une nouvelle combinaison.

» Il est aisé de voir que cette doctrine est diamétralement

opposée à celle de Stahl et de ses disciples; c'est dans les corps combustibles qu'ils plaçaient la matière de la chaleur, le feu combiné, le phlogistique qui s'échappe au moment de la combustion; j'avance au contraire et je crois avoir démontré que l'air et le combustible y contribuent chacun : 1º en raison de leur pesanteur spécifique; 2º en raison de la portion de chaleur combinée qui devient libre. Mais comme l'expérience et l'analogie prouvent également que la chaleur spécifique de l'air, et celle qui lui est combinée, est infiniment plus abondante que celle de quelque corps combustible que ce soit, si ce n'est l'air inflammable, il résulte que c'est l'air qui fournit la très majeure partie de la matière de la chaleur qui se dégage pendant la combustion (¹). »

On voit que Lavoisier abordait là un problème qui était audessus des forces de la science de son époque. Mais le phlogistique avait trop attiré les attentions sur ce feu qui n'avait, malgré tout, pas encore perdu toutes ses prétentions d'élémeni. Peu à peu seulement, cette préoccupation va s'effacer des esprits. Nous allons nous désintéresser, pour un temps, des phénomènes calorifiques qui accompagnent les réactions, nous habituer à simplifier le problème que se pose le grand chimiste, en nous contentant de la vérité qu'il a si glorieusement établie sur le terrain purement chimique.

## VI. — Les détracteurs de Lavoisier.

L'école anglaise avait découvert avec Black l'acide carbonique, avec Cavendish l'hydrogène, avec Priestley la plupart des gaz importants. Grâce à ces trois expérimentateurs, grâce aux résultats de leur époque, dont on pouvait bien méconnaître encore pendant quelques années la portée philosophique, il n'était plus permis à la science de vivre bien longtemps sans réaliser deux nouveaux progrès : la découverte de l'oxygène et l'analyse de l'eau.

Il peut nous apparaître comme certain que ces deux con-

<sup>1</sup> March 1. 11 p. 60.

quêtes de la chimie pneumatique se seraient réalisées sans le concours que leur a prêté Lavoisier. Mais, ce concours du grand chimiste français, peut-on équitablement le dénier?

A vrai dire, peu d'historiens l'ont fait ouvertement. Cependant, en ce qui concerne ces deux découvertes, on a porté, et contre les titres, et surtout contre la délicatesse de Lavoisier, des accusations trop graves pour qu'il soit permis à un Traité d'Histoire de la Chimie de les taire.

Ces attaques ne datent pas d'hier. Lavoisier lui-mème nous a parlé de cette « sorte de rivalité » existant entre la France et l'Angleterre. De nos jours, Wurtz a prétendu que « la Chimie est une science française »; ce n'était pas fait pour arrondir les angles. Plus récemment, M. Berthelot (¹) a écrit sur Lavoisier un livre qui a provoqué, de la part de M. Thorpe (²), des protestations peut-être en partie fondées. L'historien français n'aurait pas traduit avec équité la part qui revient à l'Angleterre dans l'œuvre de Lavoisier. Cependant M. Thorpe s'est, en les renforçant, fait l'écho d'attaques qui ne tendraient pas moins qu'à faire considérer comme un vulgaire plagiaire cette grande et noble figure.

Pour exalter l'œuvre immortelle de Lavoisier, pas n'est besoin de taire la part incontestable qui revient à l'école anglaise dans la révolution chimique. Aussi bien, pour mettre en lumière le génie de Black, de Cavendish et de Priestley, il n'est pas nécessaire de formuler contre Lavoisier des accusations qui tiennent simplement à des questions d'opportunité et contre lesquelles protestent le caractère de sa personne autant que la grandiose unité de son œuvre scientifique.

Il est vrai que l'influence du grand chimiste français, souveraine dans le domaine de la conception, perd singulièrement de son importance dans la recherche expérimentale du fait pur et simple. Sur ce terrain il n'est plus seul; aucun fait mis en lumière par lui ne lui est exclusif. Mais ce qui est intéressant c'est que cette paternité, qu'il se garde d'ailleurs bien de reven-

<sup>(1)</sup> M. Pertuelot, La Récolution chimique (Bibl. sc. intern., Paris).

<sup>(2)</sup> Essais in historical Chemistry. London, Macmillan; 1894.

diquer comme exclusive, lui est contestée, non en faveur d'un, mais au bénéfice de plusieurs.

Priestley découvre l'oxygène, mais le même gaz est isolé en même temps par Lavoisier, par Scheele, et l'avait été antérieurement par Bayen. A ceux qui prônent Lavoisier comme ayant découvert la composition de l'eau, certains opposent Cavendish, d'autres Watt, d'autres Monge. Cavendish découvre l'air inflammable, mais un obscur pharmacien d'Upsal l'avait probablement isolé avant lui et, si sa découverte ne fut pas livrée à la publicité, il ne faut s'en prendre qu'à Bergman.

Pourquoi vouloir toujours mettre un nom sur une découverte?

Au contraire, ne constate-t-on pas souvent que celles qui arrivent à leur heure, celles que le monde scientifique attend, et qui, par conséquent, manifestent immédiatement leur fécondité, nous apparaissent plutôt comme l'œuvre d'une époque et la résultante de l'effort collectif des savants ?

Découverte de l'oxygène. Nous avons donné plus haut des extraits du Mémoire où, d'après ce que l'on admet généralement. Lavoisier décrit le premier, dans un document imprimé novembre 1774), la production d'un gaz « meilleur que l'air » par calcination du précipité per se. Le Mémoire de Priestley, dont nous avons donné également un extrait, est de mars 1775. Si donc les pièces imprimées seules font foi, c'est évidemment Lavoisier qui doit être regardé comme ayant découvert l'oxygène.

Cependant Priestley était venu à Paris en octobre 1774: « Ayant fait, dit-il lui-même (¹), la découverte (de l'air déphlogistiqué) quelque temps avant que je me rendisse à Paris, en 1774, j'en parlai à la table de Lavoisier, où se trouvait réunie l'élite des philosophes de cette ville, leur disant que c'était une sorte d'air in which a candle burnt much better than in common air, mais je ne lui avais pas encore donné de nom. Toute la société, et M. et M<sup>me</sup> Lavoisier plus que tous

Daprès Thorpe (Revae des cours scient., 3º série, t. XX, 1890, p. 518).

autres, exprima une grande surprise. Je leur dis que je l'avais obtenu du précipité per se, et aussi du « red lead ». Comme je ne parlais le français que d'une façon imparfaite, et que j'étais peu versé dans le vocabulaire des termes de chimie, je leur disais « plomb rouge », ce qu'ils ne comprenaient pas, jusqu'à ce que M. Macquer leur ait expliqué que c'était du minium que je voulais parler. »

On relève encore le passage suivant dans le Mémoire de Priestlev:

« Cette expérience aurait pu satisfaire un sceptique modéré. Mais cependant, me trouvant à Paris au mois d'octobre suivant, et sachant qu'il y a de très habiles chimistes dans cette ville, je ne manquai pas l'occasion de me procurer, par le moyen de mon ami, M. Magellan, une once de mercure calciné préparé par M. Cadet, et dont il n'était pas possible de suspecter la bonté. Dans le même temps, je fis part plusieurs fois de la surprise que me causait l'air que j'avais tiré de cette préparation à MM. Lavoisier, Leroi et autres physiciens qui m'honorèrent de leur attention dans cette ville, et qui, j'ose dire, ne peuvent manquer de se rappeler cette circonstance. »

Enfin M. Thorpe, signale certaines indications tirées des registres de Lavoisier lui-même et reproduites dans le livre de Berthelot (1):

« Sur la couverture du troisième registre (²) on lit : « du » 23 mars 1774 au 13 février 1776 », et on y voit, à la page 30, que Lavoisier visita son ami, M. Trudaine, à Montigny, dix jours environ après sa conversation avec Priestley, et qu'il répéta les expériences de ce dernier sur l'acide marin et l'air alcalin (acide chlorhydrique et ammoniaque). Il est encore à Montigny quelque temps, entre le 28 février et le 31 mars 1775 et répète, non seulement les expériences de Priestley sur la décomposition de l'oxyde de mercure, mais aussi ses recherches sur les propriétés des gaz. La couverture du quatrième cahier nous informe que celui-ci s'étend du 13 février 1776 au 3 mars 1778;

<sup>(1)</sup> Révolution chimique (Bibl. sc. intern., Paris).

<sup>(2)</sup> Revue des cours scient., 3º série, t. XX, 1890, p. 518.

ct à la première page nous trouvons un rapport sur les expériences faites, le 13 février sur le «précipité per se de chez M. Baumé », rapport dans lequel le gaz dégagé est appelé l'air déphlogistiqué de M. Prisley (sic) ».

Et M. Thorpe ajoute:

« Une telle phrase dans un livre de notes personnelles est absolument incompatible avec l'idée que Lavoisier ait pu, à cette époque, se considérer comme ayant découvert lui-même ce gaz. »

D'autre part, Ladenburg (1), sans discuter les faits, formule sur ce litige le jugement que voici :

« Lavoisier a aussi écrit un Mémoire sur le même sujet; mais Priestley dit avoir auparavant communiqué sa découverte à Lavoisier, ce dont celui-ci ne parle pas. Il est regrettable, mais il semble malheureusement démontré que Lavoisier ait à plusieurs reprises cherché à s'approprier les mérites des autres. »

Admettons que Priestley ait signalé à Lavoisier avoir obtenu, au moyen du précipité per se une sorte d'air in which a candle burnt much better than in common air. C'est tout.

Un mois seulement après cette soi-disant confidence, Lavoisier publie un Mémoire qui n'a pas pour but de décrire un gaznouveau, et qui ne traite nullement le même sujet que Priestley, ainsi que le prétend Ladenburg.

D'autres rumeurs n'étaient-elles pas arrivées à Lavoisier concernant ce nouvel air ? Il est probable. Et cette supposition n'aurait rien qui puisse diminuer la gloire du grand réformateur.

Quel était en effet le but de son Mémoire? Uniquement établir une distinction fondamentale entre l'air fixé, qui se trouve dès lors parfaitement connu qualitativement, et un autre air vaguement observé par Priestley, qui « ne sait pas ce qu'il a découvert <sup>2</sup>) - et entrevu probablement aussi par d'autres expérimentateurs.

L' Voir le Mémoire de Priestley.

<sup>1)</sup> Div. de Unist. de la Chimie. Trad. Corvisy Paris, 1909, p. 16.

Ce Mémoire de Lavoisier a sa source même dans son pli cacheté de 1772, sa philosophie ne doit rien à aucune inspiration étrangère, et son importance est telle qu'on peut le considérer comme le travail fondamental du grand chimiste pour étayer sa nouvelle théorie de la combustion.

Il est vrai qu'il signale l'observation du savant anglais sans citer son nom; mais, à côté de cela, pour caractériser cet air plus pur que l'air ordinaire, il y a une page admirable de logique expérimentale qui ne doit assurément rien à Priestley, et dans laquelle, il faut bien le dire, l'observation de ce dernier n'a qu'une importance assez mince.

Dans un travail de cette envergure, était-il tenu à honneur de mentionner l'auteur de l'observation in which a candle burnt much better than in common air? Il est permis, ce nous semble, de différer d'avis sur un sujet aussi délicat, surtout après ce que Priestley nous dit de sa propre mentalité d'octobre 1774.

Cependant, pour reprendre l'accusation de Ladenburg, où Lavoisier a-t-il cherché à « s'approprier les mérites des autres » ? Car enfin, s'il est vrai que Priestley a (non pas décrit), mais découvert avant Lavoisier un gaz in which a candle burnt much better than in common air, un gaz qui n'est même pas encore l'air déphlogistiqué, il faut bien avouer que le grand chimiste est... pour quelque chose dans la découverte de l'oxygène.

Or voici ce qu'il en dit :

« Cet air que M. Priestley a découvert à peu près dans le même temps que moi, et je crois même avant moi (1) ».

Et dans son traité:

« Cet air que nous avons découvert presque en même temps, M. Priestley, M. Scheele et moi (2) ».

Dans la plupart de ses Mémoires, Lavoisier parle de « l'air déphlogistiqué de M. Priestley (3) ». Et il est si bien dans les

<sup>(1)</sup> Œueres, t. II, p. (2). (2) Œueres, t. I, p. 129.

<sup>(3)</sup> Dans ces conditions, l'accusation de M. Thorpe, rappelée plus hautnous semble assez spécieuse.

traditions françaises d'attribuer le mérite du fait au savant anglais, que Fourcroy (1) ne cite que lui comme auteur de la découverte de l'oxygène (2).

Et Priestley, comment apprécie-t-il les mérites qui, au dire de Ladenburg, lui auraient été usurpés par Lavoisier ?

« Je (°) n'avais aucun soupçon que l'air que j'avais retiré du mercure calciné fût un air salubre, tant j'étais éloigné de savoir ce que j'avais réellement découvert. Je restai dans l'ignorance de sa nature réelle jusqu'au mois de mars suivant (1775).»

A cette citation si particulièrement significative, nous n'ajouterons qu'une remarque d'un caractère plus général. L'air nouveau était-il un élément? Pour Lavoisier, c'est un gaz meilleur que l'air , pour Priestley, il est déphlogistiqué, avec ce contre-sens que les propriétés de l'air commun s'y trouvent exaltées. Ces termes suffiraient à montrer que la nature élémentaire de cet air nouveau ne préoccupait ni Lavoisier, ni Priestley.

Mais du jour où le grand chimiste français reconnaissait que cet « air meilleur » était susceptible de provoquer la calcination des métaux (novembre 1774), qu'il était susceptible d'être cédé au mercure par l'intermédiaire de l'acide nitrique (1776), et surtout lorsqu'il eut reconnu que l'acide vitriolique, résultat de la fixation de l'air « éminemment respirable » sur le soufre, est susceptible de rendre ce même air aux métaux en dégageant l'acide sulfureux (1777), il nous paraît impossible de nier que celui qui, de l'air « éminemment respirable », a fait un élément, l'oxygène, c'est bien Lavoisier, et Lavoisier seul.

Or, dans le Mémoire qui suit celui incriminé par les adversaires du fondateur de la Chimie moderne, dans ce Mémoire où il prouve que l'e acide nitreux » est le véhicule de cet air plus pur , précisément dans ce Mémoire qui a tant contribué à faire de ce gaz nouveau un élément, Lavoisier rend hommage à Priestley : « il n'est peut-être aucune de ces expériences dont M. Priestley ne puisse réclamer la première idée ».

Ny teme des connaissances chimiques.

Chimala, Reone des cours seient., 7º série, t. IV, 1882, p. 728.

<sup>1.</sup> Expériences sur différentes espèces d'airs. Édition française, t. II, p. 45.

Et si l'on place la question en dehors des querelles de personnes, appréciant ce que Lavoisier a fait pour l'élément nouveau, ne pouvons-nous pas reprendre ses paroles : « Cet air que Priestley a découvert à peu près dans le même temps que moi, et je crois même avant moi »? Lavoisier n'a-t-il pas là fait preuve d'un réel désintéressement, et ne peut-on pas être enclin à penser que tout autre que lui cût revendiqué ses titres avec moins de réserve (¹) ?

Nous avons longuement développé ce débat de l'oxygène, au fond une querelle de nationalités. Mais on a trop souvent oublié un compétiteur de Lavoisier... parce qu'il est français; c'est Bayen, dont la tendance cependant paraît s'être élevée bien au-dessus d'un simple fait.

« Lorsque Bayen vint offrir ce travail à l'Académie, Lavoisier, qui était présent, s'occupait aussi des oxydes métalliques. Éclairé par le trait de lumière qui se répandait sur la science, il rentre aussitôt dans son laboratoire, répète les expériences de Bayen, les trouve exactes et déchire le voile que Bayen n'avait fait que soulever (2) ».

Parviendrait-on à mettre en relief le nom de Bayen sur celui de Lavoisier? Le lecteur ne nous pardonnerait sans doute pas de vouloir recommencer pour lui ce que nous avons fait pour Priestley. Que Bayen ait été dans la simple milice de la science, cela ne veut pas dire que son influence ait manqué d'efficacité. Il n'était pas possible d'ailleurs qu'une découverte comme celle de l'oxygène, qui couvait depuis plus d'un siècle, fût l'œuvre d'un seul homme, même de Lavoisier, et ce n'est pas amoindrir la plus grande figure de notre histoire, que de la montrer soumise, malgré son génie, à l'évolution de son milieu.

<sup>(1) «</sup> On déterrait, pour chagriner Lavoisier, tous les vieux livres où pouvaient se trouver quelques idées analogues aux siennes, et pénétré, comme il était impossible qu'il ne le tût pas, du sentiment de sa force, en parlant avec cette réserve, il donnait moins encore une leçon de modestie que de patience. » (Cuvier, Éloge de Berthollet.)

<sup>(2)</sup> Lassus, Eloge de Bayen (Mém. de l'Institut, t. II, an. vII), cité par Balland [Reque du cours scient., 3° série, t. IV, 1882, p. 728. Voir aussi Ibid., 3° série, t. XIX, 1890 (I), p. 811].

Composition de l'eau. — Il entre dans notre programme d'étudier l'évolution des théories; mais, en ce qui concerne les chimistes, nous avons dû nous borner à étudier seulement les œuvres des plus grands d'entre eux. C'est pourquoi, dans ce résumé de la découverte de la composition de l'eau, nous ne nous attacherons qu'à Lavoisier et à Cavendish qui partagent d'ailleurs avec plusieurs contemporains les mérites de cette invention.

Nous nous trouvons en présence de deux Mémoires (1) également admirables, également homogènes. Chacun a son caractère propre. D'une part, l'impeccable technique de Cavendish qui doit le conduire à la synthèse de l'acide nitrique; d'autre part, la conception de Lavoisier dans un Mémoire qui couronne l'œuvre du grand réformateur. Cavendish s'est donné la tâche la plus ingrate, il devait fatalement arriver après son compétiteur. Celui-ci a traité son sujet en s'inspirant de vues a priori, mais en appuyant la synthèse par l'analyse, et cela avec une telle largeur de vue qu'il serait bien difficile, malgré le mérite expérimental plus grand de Cavendish, de donner sa préférence à l'un des deux Mémoires.

Scules, les œuvres originales ont cette homogénéité et cette profondeur. Un homme qui copie un autre, si c'est en science, se trompe ou laisse des lacunes dans son travail; si c'est en art, il traduit avec moins de force ou de charme le modèle qui lui a servi.

Cependant certains veulent que Cavendish soit le véritable auteur de la découverte de la composition de l'eau. Lavoisier, dont l'œuvre scientifique ne contient pas une seule erreur expérimentale, secondé par une conception puissante et vraie que lui seul défendait, n'aurait fait que copier le savant anglais, profitant sournoisement des confidences de Blagden pour prendre les devants.

On trouve dans le journal de laboratoire de Lavoisier (2) en mars 1774 :

li Veir le Mémoire de Cavendish (p. 192), celui de Lavoisier (p. 167 de cet ouvrage).

d) Bereineror, La rivolution chimique, p. 251. Paris, 1909.

« J'étais persuadé que l'inflammation de l'air inflammable n'était autre chose qu'une fixation d'une partie de l'atmosphère... et que dans toute inflammation d'air, il devrait y avoir augmentation de poids (¹). »

L'air inflammable, brûlant dans l'air ordinaire, donne une buée avec une prodigieuse diminution de volume. On pourrait dire que ce fait est dans le domaine public, au moins depuis 1776; les noms de Warltire, Volta, Priestley, Cavendish, Scheele, Macquer sont liés à cette expérience fondamentale. Plusieurs même, et notamment Macquer (2), avaient reconnu la formation de l'eau.

Lavoisier croit qu'il se forme de l'air fixé ou de l'acide vitriolique. Ses expériences avec Bucquet en septembre 1777 et avec Gingembre en 1781-1782 sont de nature à le détromper. Dès lors, poursuivant logiquement ses expériences, il fait construire des gazomètres en vue d'essais qu'il exécute le 24 juin 1783 devant une assemblée de savants, dont Blagden :

« Ce dernier nous apprit que M. Cavendish avait déjà essayé, à Londres, de brûler l'air inflammable dans des vaisseaux fermés et qu'il avait obtenu une quantité d'eau très sensible (3). »

Ainsi s'exprime Lavoisier en novembre 1783 (4).

Dans le Mémoire de Cavendish (janvier 1784), on relève le passage suivant :

« L'un de mes amis en entretint l'été dernier M. Lavoisier et lui communiqua cette conclusion que l'air déphlogistiqué est simplement l'eau privée de phlogistique. Cependant à ce moment, M. Lavoisier était si peu enclin à admettre une

<sup>(1)</sup> Outre son importance pour la découverte de l'eau, on voit l'intérêt philosophique puissant de cette remarque. L'inflammabilité n'est plus, comme l'admet notamment Priestley, une propriété essentielle de l'air inflammable.

<sup>(2)</sup> Thorpe, Reque scient., 3° série, t. XX, 1890, p. 521.

<sup>(3)</sup> Cette relation de Lavoisier, parlant de vaisseaux fermés, ne paraît pas conforme aux expériences de Cavendish telles qu'elles ont été publiées par lui.

<sup>(4)</sup> Le Journal de Physique (décembre 1780); t. XXIII, p. 542, donne du Mémoire de Lavoisier, une analyse qu'on lira avec intérêt. Cité par H. Kopp, Beiträge (III), p. 272.

semblable opinion, que, avant d'avoir lui-même répété ces expériences, il éprouvait quelque appréhension à croire que la presque totalité des deux airs pût être convertie en eau. »

Ce passage n'existait pas dans le manuscrit primitif de Cavendish: il y a été ajouté par la main de Blagden ainsi qu'on peut le voir sur l'original conservé par la Royal Society. On jugera peut-être que ce n'est pas une manière bien noble de revendication. Blagden fut couché sur le testament de Cavendish pour une somme évaluée à quatre millions de francs.

Cependant, deux ans après, Blagden exposa ses griefs dans un petit organe allemand, Crell's annalen. Voici cet exposé (1):

« Je suis certainement à même de vous donner les meilleurs renseignements sur la petite discussion à propos de la priorité de la découverte de la génération artificielle de l'eau, car je fus le principal intermédiaire par lequel les premières nouvelles de la découverte qui avait été déjà faite furent communiquées à M. Lavoisier. Ce qui suit est un exposé rapide de l'histoire:

Au printemps de 1783, M. Cavendish me communiqua, ainsi qu'à d'autres membres de la « Royal Society », ses amis personnels, le résultat de quelques expériences qui l'avaient longtemps occupé. Il nous montra que ces expériences le conduisaient à conclure que l'air déphlogistiqué n'est autre chose que de l'eau débarrassée de son phlogiston; et, sice versa, que l'eau est de l'air déphlogistiqué uni à du phlogiston. Vers la même époque, la nouvelle parvint à Londres que W. Watt, de Birmingham, avait été amené par quelques observations à émettre la même opinion. Bientôt j'allai à Paris, et, en présence de M. Lavoisier et de quelques autres membres de l'Académie rovale des sciences, je parlai de ces nouvelles expériences et des hypothèses auxquelles elles servaient de base. Ils me répondirent qu'ils avaient déjà entendu parler de ces expériences et particulièrement que M. Priestley les avait répétées. Ils ne doutaient pas que de cette manière on pût obtenir une quantité considérable d'eau, mais étaient convaincus que cette quantité ne serait pas exactement égale au poids total des deux espèces

d Année 1786, vol. 1, p. 58,

d'air employées, et que, par conséquent, l'eau ne pouvait être considérée comme formée ou produite par les deux espèces d'air. mais comme déjà contenue et unie aux airs, et déposée lors de leur combustion. Cette opinion fut soutenue par M. Lavoisier aussi bien que par les autres personnes qui s'entretenaient sur ce sujet; mais, comme l'expérience elle-même leur parut très remarquable à tous les points de vue, ils furent unanimes à demander à M. Lavoisier, qui possédait tous les préparatifs nécessaires, de la répéter sur une échelle plus grande aussitôt que possible. Il répondit à ce désir le 24 juin 1783 (comme il l'indique dans le dernier volume des Mémoires). Du propre rapport de M. Lavoisier sur son expérience, il ressort suffisamment que, à cette époque, il ne s'était pas encore formé l'opinion que l'eau était composée d'air déphlogistiqué et d'air inflammable, car il compte que le résultat de leur union doit être une sorte d'acide en général. M. Lavoisier ne peut être convaincu d'avoir avancé quelque chose de contraire à la vérité; mais on peut encore moins nier qu'il n'ait dissimulé une partie de cette vérité, sans quoi il aurait écrit que je lui avais fait connaître les expériences de M. Cavendish quelques jours avant, tandis que l'expression « il nous apprit » donne naissance à l'idée que je ne l'en avais pas informé avant le jour même. De même, M. Lavoisier passe sous silence une circonstance très remarquable, à savoir que l'expérience fut faite à la suite de ce que je lui avais dit à ce sujet. Il aurait dù également relater dans sa publication, non seulement que M. Cavendish avait obtenu oune quantité d'eau très sensible , mais aussi que le poids de l'eau était égal à la somme des poids des deux airs. Il aurait dû ajouter enfin que je lui avais fait connaître les conclusions de MM. Cavendish et Watt, à savoir que le résultat de la combustion des airs inflammable et déphlogistiqué était l'eau, et non un acide ou toute autre substance. Mais ces conclusions ouvraient la voie à la présente théorie de M. Lavoisier, qui s'accorde parfaitement avec celle de M. Cavendish, mais que M. Lavoisier accomoda suivant sa vieille théorie qui bannit le phlogiston. Les expériences de M. Monge (dont Lavoisier parle comme si elles avaient été instituées à peu près en même temps que les siennes).

ne l'ont été qu'assez longtemps après, je crois environ deux mois, et ne viennent qu'après les résultats obtenus par lui. Toute cette histoire vous montrera clairement que M. Lavoisier lau lieu d'avoir été amené à la découverte par la suite des expériences qu'il avait commencées en 1777 avec M. Bucquet) fut amené à faire le procès de ces expériences, uniquement par les indications qu'il reçut de moi et de nos expérimentateurs anglais, et que, en réalité, il n'a rien découvert qui n'eût été signalé et démontré antérieurement en Angleterre.

1º D'après Blagden, en juin 1783, Lavoisier était encore convaincu que la combustion de l'air inflammable devait donner un acide (¹). Cette assertion est contredite par Lavoisier luimème; ses essais de 1777 et de 1781 avaient dû ébranler singulièrement la conviction d'un tel expérimentateur.

2º Lavoisier n'aurait institué ses expériences qu'après les confidences de Blagden. Cette prétention paraît inadmissible puisque Lavoisier nous dit avoir commandé des récipients spéciaux dans ce but. Il faut croire que ceux-ci avaient une certaine importance pour la technique de cette époque, puisqu'ils ont fait l'objet d'un Mémoire spécial (²). Ils auraient été conçus, commandés et exécutés « en quelques jours ». D'ailleurs Blagden ne nous dit-il pas lui-même que Lavoisier « possédait tous les préparatifs nécessaires » ?

3º II y a donc à choisir, pour ces deux remarques 1º et 2º, entre la parole de Lavoisier et celle de Blagden dont le zèle fut si bien récompensé par son maître. C'est une question de sympathic personnelle.

1º Blagden signale que la nouvelle des résultats de Watt parvint à Londres vers la même époque où furent connus les résultats de Cavendish. Et puisqu'il avait pris l'initiative d'insérer une note contre Lavoisier dans le Mémoire de son

<sup>1.</sup> Signalons que Lavoisier n'établit pas la confusion de Priestley entre l'Exdrogène et les autres gaz inflammables. Pour ce dernier, l'idée préconcue de Lavoisier serait fatalement devenue une erreur expérimentale tres grave. Pour Lavoisier lui-même, elle a été sans autres conséquences qu'un retard.

<sup>2)</sup> Œucres complètes, 1 11. 1. (39.

maître, pourquoi donc n'en a-t-il pas mis une seconde en faveur de Watt?

5º Blagden discute la manière de voir de Lavoisier au sujet de la formation de l'eau dans la combustion de l'air inflammable et attribue au grand chimiste l'idée que celle-ci était unic primitivement aux airs entrant en combinaison. Blagden qui traite les idées de Lavoisier de « vielle théorie » ne nous paraît pas qualifié pour les apprécier exactement.

6º Blagden nous dit que, en juin 1783, il aurait rapporté à Lavoisier que la combinaison de l'air inflammable avec l'air déphlogistiqué ne donne pas d'acide. Il nous paraît difficile de mettre cette assertion d'accord avec le Mémoire de Cavendish

tel qu'il a paru en janver 1784.

7º C'est que dans sa lettre de 1786. Blagden juge le débat avec deux années de recul. Les esprits se sont habitués à l'idée nouvelle, Cavendish a complété ses expériences et, réalisant la synthèse de l'acide nitrique, il a fait de l'air déphlogistiqué un véritable élément qui aurait mérité dans toutes les langues le nom de nitrogène. L'acide produit par la synthèse s'expliquait, la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène donnait et ne pouvait donner que de l'eau.

Mais, au moment de la publication de leur Mémoire, aucun des deux grands expérimentateurs n'avait peut-être acquis la solidité de conviction que Blagden leur attribue. Pour Cavendish, c'est précisément dans la combustion de l'air inflammable avec l'air déphlogistiqué qu'il retrouve l'acide. C'était une petite faute expérimentale, il a considéré le fait comme accessoire, sans plus. Mais il ne faut pas oublier que le Mémoire de Lavoisier avait paru et que ses conclusions se trouvaient, de cette manière, appuyées.

Quant à Lavoisier, s'il n'a pas obtenu d'acide dans sa synthèse, du moins son préjugé est si fort qu'il exprime encore un doute dans son Mémoire suivant (décembre 1783); il signale que l'air inflammable donne avec l'oxygène de l'eau, et peut-être de l'acide nitreux suivant la différence des proportions.

Outre l'avis partial de Blagden, on a encore fait état contre Lavoisier d'une lettre de Laplace à de Luc (28 juin 1783) dont voici le passage utile aux détracteurs du grand chimiste français :

Nous avons répété, ces jours derniers, M. Lavoisier et moi, devant M. Blagden et plusieurs autres personnes, l'expérience de M. Cavendish sur la conversion en eau des airs déphlogistiqué et inflammable, par leur combustion; avec cette différence que nous les avons fait brûler sans le secours de l'étincelle électrique, en faisant concourir deux courants, l'un de l'air pur, l'autre de l'air inflammable. Nous avons obtenu de cette manière plus de 2½ gros d'eau pure, ou au moins qui n'avait aucun caractère d'acidité, et qui était insipide au goût, mais nous ne savons pas encore si cette quantité d'eau représente le poids des airs consumés; c'est une expérience à recommencer avec toute l'attention possible et qui me paraît de la plus grande importance.»

Cette lettre a été communiquée plus tard par de Luc à Watt (1), visiblement pour qu'il s'en serve contre Lavoisier. Si Laplace a parlé de l'é expérience de Cavendish » n'était-ce pas pour éviter une description à de Luc qui connaissait peut-être l'expérience de Cavendish et non celle de Lavoisier. Pourquoi cela voudrait-il dire que la seconde est une copie de la première? Elles pouvaient avoir été concues indépendamment, mais la conférence avec Blagden avait montré à Laplace leur identité. Quoi qu'il en soit, il nous paraît imprudent de faire état dans l'espèce d'une pièce d'ordre privé et qui n'a pas été écrite en vue d'un débat impartial. D'ailleurs, si l'on voulait faire intervenir Watt (2) dans l'affaire, et admettre l'exactitude absolue de ses idées et de ses assertions, comme certains le font pour Blagden, ni Lavoisier ni Cavendish n'auraient plus rien à prétendre dans la découverte de l'eau (4).

<sup>41.</sup> Kopp. Beitrage vir vesch. d. Chem., 111, p. 27t. Brunswick, 1875.

Voir arti de de lord Brougham (Edimb. new. pharm. Journ., t. XXVII, p. 316 analyse par Berzélius (Rapport annuel présenté le 31 mars 1840, p. 5 Pari , Fortin, 1841).

<sup>,</sup> Dans une lettre à de Luc du 6 mars 1784. Watt s'exprime comme suit au sujet du « plagiat » de Cavendish : « I by no means wish to make

Mais, pour clore ce débat, il suffit de rappeler quel était à ce moment le fil conducteur de Lavoisier.

« Cependant rien ne s'anéantit dans les expériences; la seule matière du feu, de la chaleur et de la lumière a la propriété de passer à travers les pores des vaisseaux.... Mais comme il n'est pas moins vrai en physique qu'en géométrie que le tout est égal à ses parties, de ce que nous n'avions obtenu que de l'eau pure dans cette expérience, sans aucun autre résidu, nous nous sommes crus en droit d'en conclure que le poids de cette eau est égal à celui des deux airs qui avaient servi à le former. »

Dès l'instant que Lavoisier savait que la buée de l'expérience de Wartire était due à de l'eau cet il serait bien difficile d'attribuer cette découverte sans partage à Cavendish [1], il devait arriver avant tout ceux qui admettaient encore le phlogistique. Mais le savant anglais traitait seulement de la synthèse de l'eau, Lavoisier au contraire, après avoir traité de la formation de l'eau, en fait la décomposition, donnant ainsi le premier exemple d'une discipline chimique par analyse et synthèse qui n'a cessé depuis de manifester sa fécondité et sa rigueur.

Niera-t-on après cela que Lavoisier ait joué un rôle important dans la découverte de la composition de l'eau (2)? Admettons, si

an illiberal attack on Mr. C. It bardy possible he may have heard nothing of my theory; but, as the Frenchman said when he found a man in bed with his wife, I suspect something . Dans une lettre à Fry 15 mai 1784): I have had the honour, like other great men, to have had my ideas pirated. Soon after I wrote my first paper on the subject, Dr Blagden explained my theory to Mr Lavoisier at Paris, and soon after that, Mr Lavoisier invented it himself, and read a paper on the subject to the royal Academy of sciences. Since that, Mr Cavendish has read a paper to the Royal Society on the same idea, without making the least mention of me. The one is a French Financier; and the other a member of the illustroas house of Cavendish, worth above C 100 000, and does not spend C 1000 per year. Rich men may do mean actions.

<sup>(4)</sup> Voir notamment l'excellent exposé de M. Thorpe Reone scient. 3º série, t. XX, 1890, p. 549 et 529).

<sup>(2)</sup> M. Ladenburg rend compte du débat comme suit : Lavoisier avant ses expériences avait eu connaissance du travail de Cavendish ainsi qu'il résulte d'une lettre de Blagden et d'une Note de Laplace adressée à de

l'on veut, que Cavendish ait pu dire le premier que l'air déphlogistiqué est de l'eau privée de phlogistique. Lavoisier a imprimé le premier que l'eau est une combinaison d'oxygène et d'hydrogène. Mais à aucun des deux ne revient évidemment tout le mérite de la proposition qu'ils ont formulée indépendamment. Tous ceux qui avaient acté la diminution de volume dans l'explosion d'un mélange des airs commun et inflammable, ceux qui avaient observé qu'il se formait une buée, ceux qui avaient reconnu la nature de cette buée, quelle qu'ait pu être d'ailleurs l'explication qu'ils en donnaient, tous ces savants ont acquis des titres indéniables en serrant de plus en plus près la solution du grand problème auquel, chacun à leur manière, Lavoisier, Cavendish, Watt et Monge ont donné la solution définitive.

Mais la moralité de ces deux controverses de l'oxygène et de l'eau nous apparaît dans la simple considération que nous formulions au début de ce Chapitre. Lavoisier n'est pas expérimentateur au mème titre, ni sous le même aspect que Cavendish et Priestley. Il n'a pas créé la science de son époque, il l'a transformée. Il part d'une conception née de l'étude des faits. Il consacre à l'établir sur une base expérimentale inébranlable les plus brillantes années de sa carrière scientifique. Il participe aux découvertes des grands faits qui dominent l'histoire de la science, mais il ne fait qu'en partager le mérite avec les autres grands savants de la fin du xviiie siècle.

Dans ces conditions, n'est-il pas plus conforme à l'esprit de l'histoire, n'est-il pas en même temps plus équitable pour la gloire de Lavoisier, de laisser à son époque le mérite de la découverte des faits isolés (1)? Il est assez heureux, assez habile et assez riche pour rendre des points à Priestley et à Cavendish. Il a fait bien mieux que la découverte de ces deux faits: il a marqué avec un sens admirable, dans des Mémoires qui, aujourd'hui encore,

Luc, et il se hâte de publier ses résultats. « Si l'historien prétend par là que Lavoisier a simplement publié les résultats de Cavendish, il faut avouer que le grand chimiste se trouve jugé sommairement.

<sup>(4)</sup> L'opinion de Berthollet n'est pas différente pour l'oxygène (Statique, t. 1, p. 69 et pour l'eau (Statique, t. 11, p. 22 et 25).

n'ont rien perdu de leur jeunesse, le rôle de l'oxygène dans la nature. Ce mérite-là personne ne le lui a jamais contesté.

Était-il seul à ne plus croire au phlogistique? On a parlé des titres de Bayen; mais Bayen aurait-il suffi à la tâche accomplie par Lavoisier? Mayow (1) avait fait valoir avant lui une analogie entre la respiration et la combustion; mais Mayow a-t-il révolutionné la science chimique?

Pour faire justice de ces mêmes faits, il nous suffira d'examiner quel accueil l'œuvre de Lavoisier trouva auprès de ses contemporains. En 1783, alors que par un labeur de dix aunées, il avait rassemblé toutes les preuves qui établissaient pour toujours la théorie nouvelle, il était seul de son avis; on ne cite comme partisan de ses idées que Laplace, son collaborateur.

Nous sommes en 1778:

- « M. Lavoisier, écrit Macquer (²), m'effrayait depuis longtemps d'une grande découverte qu'il réservait in petto, et qui n'allait à rien moins qu'à renverser toute la théorie du phlogistique; son air de confiance me faisait mourir de peur. Où en aurions-nous été avec notre vieille Chimie, s'il avait fallu rebâtir un édifice tout différent? Pour moi, je vous avoue que j'aurais abandonné la partie. Heureusement, M. Lavoisier vient de mettre sa découverte au grand jour, dans un Mémoire lu à la dernière assemblée publique de l'Académie, et je vous assure que depuis ce temps j'ai un grand poids de moins sur le cœur.
- Pauvre Macquer! » ajoute Dumas «) qui rapporte ces paroles, « Pauvre Macquer! L'oxygène était connu. l'air anavsé, le rôle de l'oxygène assigné dans l'oxydation et dans l'acidification, dans la respiration et la combustion; dix mémoires pleins de faits avaient éclairé toutes ces questions de la lumière la plus vive, et Macquer, et les autres chimistes de l'époque comme Macquer, n'y comprennent pas davantage; tandis que Lavoisier, six années auparavant, alors que sa pensée commen-

Dictionnaire de Chinie de Watt, article Combustion cité par M. Thorpe, Reque des cours scient., t. H. 1890, p. 5179.

<sup>(2)</sup> Lettre à Guyton de Morveau, 4 janvier 1778 Encyclopédie méthodique: Chimie, t. I, p. 628).

<sup>(3)</sup> Philosophie chimique, p. 133, Paris, 1836

çait à peine à poindre, en mesure déjà la portée dans sa noble intelligence. « C'est la découverte la plus intéressante qu'on ait » faite depuis Stahl», dit-il, et ce cri de sa conscience nous prouve assez que le jeune Lavoisier avait dès lors le sentiment profond et juste de la révolution qu'il était appelé à accomplir dans les sciences, pendant les années trop courtes de son âge mur. »

Jusqu'en 1785, nous dit Fourcroy: Lavoisier était bien véritablement seul dans son opinion sur l'exclusive influence de l'air dans les opérations naturelles (¹). » Deux ans plus tard, Fourcroy (1755-1809), qui avait succédé à Macquer (mort en 1784) dans la chaire du Jardin des plantes, professait concurremment les deux théories. Guyton de Morveau (1737-1816) magistrat de Dijon, qui s'était mis à l'étude de la Chimie, avait imaginé une nouvelle nomenclature: il l'appliquait à la théorie régnante. Il vint à Paris en 1787, et soumis son travoil (²) aux chimistes de l'Académie. Des conférences qui s'ensuivirent naquit la « Méthode de Nomenclature chimique » (³). Elle était adaptée aux découvertes de Lavoisier et marquait l'adhésion à ces découvertes d'un savant appelé à devenir l'une des illustrations de la Chimie française, Berthollet.

A l'étranger, Black fut le premier à se rallier aux nouvelles thécries, en 1790; on comprend la satisfaction que dut en éprouver Lavoisier; il l'a exprimée dans la lettre que nous avons reproduite à propos de Black.

On cite encora, parmi les chimistes de marque qui suivirent l'exemple du vénérable savant anglais, Kirwan en Angleterre et Klaproth en Allemagne, tous deux en 1792. Parmi ceux qui résistèrent jusqu'à la fin aux idées nouvelles, on cite: Bergmann, mort en 1784: Scheele, mort en 1786; Priestley en 1804 et Cavendish en 1810. Enfin un chimiste suédois, Retzius, eut le triste honneur de mourir encore dans l'impénitence finale en 1821.

<sup>(1)</sup> D'après Grimaux, Lacoisier, p. 122. Paris, 1899.

<sup>2)</sup> Déjà publié dans le Journal de Physique (?).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Proposée par MM. de Morveau, Lavoisier, Bertholet (sic), et de Foureroy. On y a joint un nouveau système de caractères chimiques adaptés à cette nomenclature, par MM. Hassenfratz et Adet. Paris, Cuchet; 1787.

On a quelquefois regretté pour Lavoisier qu'il ait vécu la plus grande partie de sa vie scientifique au milieu d'une hostilité presque générale à l'égard de ses idées les plus chères. Ce qui a été écrit sur le grand savant ne nous fait pas pénétrer son vrai caractère d'homme sous la politesse conventionnelle d'un raffiné de l'ancien régime. Mais, si cette personnalité ne fut pas exempte de quelque amertume, il dut éprouver une satisfaction singulière à se trouver seul, pendant plus de vingt ans, en possession de la vérité, d'une vérité si haute, qu'il avait fait sortir des faits les plus simples, par une logique impeccable et tellement élémentaire que nous ne pouvons plus comprendre l'ostracisme dont elle a été l'objet. Et cette vérité, tous les jours plus forte, quel mépris ne dut-elle pas engendrer en lui envers ses contemporains qui se disaient hommes de science et de progrès ?

On sait comment le grand savant périt sur l'échafaud, le 8 mai 1794. Il ne nous appartient pas de discuter le fait historique. Mais on ne peut imaginer que le crime dont la Révolution supporte la responsabilité n'ait pas provoqué parmi les savants français un tolle général. Bien au contraire, M<sup>me</sup> Lavoisier a dit elle-mème que son mari n'avait pas tant été victime de la Révolution que des savants qui auraient pu, qui auraient dû le sauver (1).

« Son crédit, dit Lalande (2), sa réputation, sa fortune, sa place à la trésorerie, lui donnaient une prépondérance dont il ne se servait que pour faire le bien. J'aime à croire qu'ils n'ont pas contribué à sa perte. »

De fait, les noms de Fourcroy et de Morveau se trouvent mèlés aux événements qui précédèrent la mort de Lavoisier. Sur Fourcroy pèse l'accusation de l'avoir dénoncé le premier d'une manière trop transparente. Peu de jours avant le décret du 24 novembre 1793 qui mettait en état d'arrestation tous les fermiers généraux, il avait demandé l'épuration du Comité des membres fondateurs du Lycée dont Lavoisier faisait partie.

<sup>(1)</sup> GRIMAUX, p. 309.

<sup>(2)</sup> Ibid.

Lorsque Lavoisier apprit que les mandats d'amener allaient être lancés, il écrivit à la Convention pour faire valoir le peu de services qu'il pouvait rendre dans l'apuration des comptes de la Ferme générale: il se croyait plus utile à la Commission des poids et mesures. Cette lettre fut lue au Comité d'Instruction publique; la séance était présidée par Guyton de Morveau. Personne ne dit un mot en faveur de Lavoisier, et l'on passa à l'ordre du jour.

Cependant Lavoisier s'était constitué prisonnier; ses biens avaient été mis sous séquestre et sous scellés. Lorsque le Comité d'Instruction publique eut décidé d'enlever les objets relatifs à la Commission des poids et mesures. Morveau et Fourcroy eurent le triste courage de procéder à cette perquisition en présence de Lavoisier amené de sa prison et gardé par deux gendarmes (1).

Il avait suffi d'un mot de Robespierre pour sauver le fermier général Verdun (²). Pendant les cinq mois qui séparèrent son arrestation de son exécution « aucun élève ou collaborateur de Lavoisier n'intervint en sa faveur : ni Monge que ses rapports avec Robespierre compromettront après le 9 Thermidor, ni Hassenfratz dont Lavoisier avait soutenu la candidature à l'Académie et qui était devenu un des membres actifs du Club des Jacobins ». Ne parlons plus de Fourcroy (³) ni de Morveau,

<sup>(1)</sup> GRIMALX, p. 9-8.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 299. On rappelle dans l'Encyclopédie Larousse (art. Lavoisier) quelques chefs d'accusation contre Lavoisier qui ne sont pas relevés par Grimaux.

<sup>(3)</sup> Plus tard, lorsque ce personnage fut devenu comte de l'Empire et nanti d'une rente de 20 000 fivres, des bruits malveillants s'étaient répandus, l'accusant d'avoir demandé la mort de Lavoisier. Considérons-les comme non fondés. Cuvier appelé à faire l'éloge de ce professeur disert (qu'il compare à Démosthènes et rapproche de Platon!) dit : · Si dans les sévères recherches que nous avons faites, nous avions trouvé la moindre preuve d'une si horrible atrocité, aucune puissance humaine ne nous aurait contraint de souiller notre bouche de son éloge et d'en faire retentir les voêtes de ce temple, qui ne doit pas être moins celui de l'honneur que celui du génie. » (Eloges hist., Paris, 1819, 4, 41, p. 39.)

Proust Journ, de Phys. de Delamétherie, t. LVI, 1802, p. 2001 public

Hoefer ajoute à cette lamentable nomenclature le nom de Laplace, lié sous la terreur avec les principaux républicains, plus tard comte de l'Empire (1).

Seuls, deux hommes prirent la défense de Lavoisier (²): Borda (mathématicien et marin, 1733-1799) suspect comme exnoble, et le brave abbé Haüy, prêtre insermenté, adressèrent une pétition au Comité de sûreté générale au nom de la Commission des poids et mesures dont le grand chimiste était la cheville ouvrière. Ce fut sans effet. « L'impunité d'Haüy, dit Cuvier, fut encore plus remarquable que son courage ».

Mais que pouvaient ces deux voix au milieu de l'indifférence des Macquers de tous rangs? Il faudrait connaître bien peu les hommes pour croire que de tout cela se dégagerait autre chose que le crime que nous déplorons.

Mais aussi, comme il a été vengé! Nous attendons toujours, nous ne dirons pas son égal, mais un successeur qui soit digne de lui être comparé. Dépassant tous ses contemporains, sans aucune exception, par la clarté de son intelligence, par la simplicité de son expérimentation et la rigueur des déductions qu'il en tire, jamais séduit par la recherche du simple fait, n'abordant que des questions de la plus haute portée philosophique, ne perdant pas un seul instant de vue le but qu'il s'est assigné, l'atteignant toujours par le chemin le plus droit sans aucune défaillance et sans jamais s'arrêter aux incidents qui retarderaient sa conclusion, Lavoisier est resté pour nous le plus

des Remarques sur le Système des connaissances chimiques de Fourcroy. Il dit, page 210 : « P. 208. Peres, pharmacien, a le premier commencé à jeter des doutes sur la nature comparée des acides acéteux et acétique. Il faudrait, je crois, placer avant tout Lavoisier, cette déplorable victime de l'envie, qui, dans la foule de ses admirateurs, ne put trouver un ami. » Cela à propos d'un Ouvrage de Fourcroy; c'était dur.

<sup>(1)</sup> Hoeffer (Histoire de la Chimie, 2° édition, 1. II, p. 196. Paris, 1866-1869; 2 vol.). Cependant Grimaux (loc. c.t.) cité Laplace comme fréquentant les salons de M<sup>me</sup> Lavoisier devenue veuve. Il signale que la correspondance de celle-ci ne contient aucune lettre de Fourcroy, Morveau, Hassenfratz.

<sup>.2)</sup> GRIMAUX, p. 276.

parfait exemple d'un rare équilibre entre l'idée et le fait, la prévision et la réalisation ; il demeure l'incarnation de toutes les qualités ayant trait à ce que nous avons appelé le sentiment d'une œuvre, de cette valeur toute personnelle à l'homme qui a pu, en présence des problèmes que son époque lui a posés, devenir le fondateur incontesté de la Chimie moderne.

## CHAPITRE VI.

## LES LOIS DE POIDS.

Avant de faire l'histoire de ces lois, il sera peut-être utile de rappeler l'expression de chacune d'elles. Nous le ferons dans l'ordre historique qui est d'ailleurs aussi l'ordre logique.

- I. Loi de la conservation de la matière. Rien ne se perd, rien ne se crée. On la formule souvent comme suit : le poids d'un composé est égal à la somme des poids des composants.
- II. Loi des proportions définies. Tout individu chimique composé contient les éléments qui le constituent dans un rapport toujours rigoureusement le même (1).
- III. Loi des ÉQUIVALENTS ou des POIDS ATOMIQUES. Tout élément est représenté par un poids que, suivant les écoles, on a appelé poids équivalent ou poids atomique. La table de tous ces poids indique les rapports suivant lesquels les éléments se combinent entre eux conformément aux lois précédentes.

<sup>(</sup>¹) On voit que la formule de la loi des proportions définies que nous proposons n'est pas autre chose que l'expression de la notion de l'individualité chimique. Il y a des notions qui valent bien des lois. La formule généralement admise de cette loi est la suivante :

Les poids de deux corps qui s'unissent pour former un composé défini sont entre eux dans un rapport constant. »

On l'a accusée d'être une tautologie, mais il nous semble évident que ce n'est là qu'une apparence. C'est le terme « composé défini » qui a fait tout le mal; pour plusieurs raisons, il devrait être rayé du vocabulaire chimique.

Encore que difficilement compatible avec la formule de la loi, il était soutenable tant que la notion de l'isomérie ne s'était pas introduite dans la science. Mais pour nous, un mélange d'alcools propylique et isopropylique par exemple est un composé défini mais n'est qu'un mélange. Pourquoi donc le faire tomber sous l'application d'une loi fondamentale?

IV. Loi des proportions multiples. — Un élément forme souvent avec un autre plusieurs individus bien distincts. En conséquence de la loi précédente, si, dans une série de ce genre, on remplace les équivalents par des unités, on constate que les combinaisons se font dans les proportions de 1 du premier pour 1, 1,5, 2, 3, 4, ..., 10 du second.

A chacune de ces lois, on a voulu attacher un nom glorieux : la première porte celui de Lavoisier; à la seconde, la plus importante de toutes, on a donné le nom modeste de Proust; la troisième est connue sous le nom de loi de Richter; la quatrième porte le nom de celui qui a fait faire le plus grand pas aux lois de poids, Dalton.

Si à chacun de ces noms on prétend attribuer une valeur historique, empressons-nous de dire que rien n'est plus arbitraire que le choix qui a été fait. Proust n'a rien inventé. Le nom de Richter a supplanté celui de son ami Wenzel, non dépourvu de titres très sérieux. On aurait pu vider le débat Wenzel-Richter en donnant à la loi des poids atomiques le nom de Dalton, père incontesté de la théorie atomique, mais la tradition lui en a conservé un simple corollaire comme si le grand savant anglais ne méritait pas mieux que la loi des proportions multiples. L'influence intéressée de Berzélius n'est pas étrangère à cette injuste répartition.

C'est que, dans les discussions de ce genre, il faut distinguer entre celui qui découvre la trace d'une loi, celui qui suit cette trace, celui qui en établit solidement les attaches expérimentales, celui qui lui donne son importance philosophique. Vouloir attribuer tout cela au même homme nous paraît une tendance historique détestable. Que, dans le but de rendre hommage à un grand nom, on veuille le donner à une loi, rien de mieux, mais il doit être entendu que c'est là une simple convention.

## Les précurseurs de Dalton.

On envisage très souvent Lavoisier comme le fondateur de ces lois de poids que tous les chimistes considérent à juste titre comme les fondements mêmes de la science. Il importe d'examiner cette thèse et de la circonscrire.

Un corps augmente de poids au cours d'une manipulation chimique: ce n'est pas une fantaisie de la nature : cette augmentation est due à la fixation d'autres éléments que l'on peut toujours séparer par des expériences régulières. Si le mercure augmente de poids par calcination, c'est qu'il a fixé l'oxygène de l'air: le poids de l'oxygène s'est ajouté au poids du métal liquide: la calcination du précipité per se en dégage l'oxygène, et le vif argent reprend son poids primitif. Lavoisier n'a pas fait autre chose que d'admettre que tout ce qui pèse est matière (1).

Les chimistes modernes ont traduit cette mentalité du grand expérimentateur par une formule que l'on énonce à la première page de tous les traités sous le nom de Lavoisier : « Rien ne se perd, rien ne se crée. » Cette expression nous paraît caractériser très bien l'œuvre de Lavoisier. Il n'a certes pas inventé ce principe, mais, en l'étendant à l'oxygène, il l'a rendu péremptoire et n'a pas fait moins que d'établir une nouvelle philosophie de la science. Cependant là se borne son rôle dans le domaine des lois de poids.

La plume autorisée de Berzélius nous apprend que « dans les écrits de Lavoisier, on ne trouve rien de positif sur les proportions chimiques (²) ». Cependant d'excellents traités donnent le nom de Lavoisier à la loi suivant laquelle « le poids d'un composé est égal à la somme des poids des composants ». Il nous paraît bien certain que Lavoisier ne mérite pas la paternité de ce principe qu'il a simplement appliqué à l'oxygène; ce

<sup>(1)</sup> Il arrive que l'on attribue à Lavoisier la formule du principe que certains regardent comme fondamental; savoir : « Toute matière est pesante. » Sans vouloir discuter cette thèse, qui est du domaine de la philosophie, nous croyons pouvoir dire qu'elle ne se trouve nulle part dans l'œuvre du grand chimiste; elle est si peu compatible avec son œuvre que le calorique, non pesant, y est considéré à chaque pas comme un élément et classé comme tel dans son célèbre traité.

<sup>(2)</sup> Berzélius, Théorie des proportions chimiques, 2° édition, p. 5. Paris, Didot, 1835.

principe a ses racines dans une science si ancienne qu'il serait peut-être présomptueux de vouloir en déterminer la première trace d'une manière certaine. Aussi viserons-nous seulement à réunir quelques données sur ce point d'histoire. Et pour cela, quittant les grands maîtres que nous avons seuls étudiés dans le précédent Chapitre, cherchons dans la foule l'orientation anonyme mais vraie de la science.

Toute la stochiométrie, cette science qui est elle-même la partie la plus positive de la Chimie, est basée sur deux notions : l'élément et l'individu chimique.

On sait comment la notion de l'élément, posée par Boyle en principe a priori, s'est peu à peu implantée sur le terrain expérimental : c'est un individu simple. Quant à la notion d'individu composé, elle est née le jour où un chimiste a été amené à distinguer entre un mélange et une combinaison. Est-il bien utile de rechercher dans l'histoire à quel moment on a ratiaché une idée de poids à cette notion d'individu chimique? Avec un poids donné de cuivre, on ne peut faire qu'une quantité déterminée de verdet; le moindre fabricant a dû bien vite s'en apercevoir, et si l'on veut bien se laisser guider un peu par la logique des choses, on ne sera pas éloigné de considérer la fin du rève alchimique comme le triomphe, non seulement de la notion d'élément, mais aussi de la notion d'individu chimique, une valeur de poids étant attribuée à chacune d'elles.

A cette conséquence de la logique, on pourrait opposer la théorie de Stahl qui semble avoir fait bon marché de toute considération de poids. Cependant, il ne faut pas oublier que ce ne fui là qu'une théorie passagère, elle détourna pour un temps les chimistes des considérations trop rigoureuses de poids à un moment où l'on voulait interpréter les phénomènes d'oxydation sans avoir aucune idée du gaz qui les provoque. L'existence de la théorie de Stahl ne veut pas dire que les chimistes plus anciens n'aient pas été préoccupés des proportions chimiques. D'ailleurs, nous voyons même au xvine siècle des savants modestes, souvent de simples praticiens, se soucier fort peu du phlogistique et raisonner des poids avec un grand sens.

Citons quelques exemples. Nous les puiserons dans la chimie

expérimentale et raisonnée de Baumé, apothicaire, marchand de produits chimiques, professeur à ses heures, d'ailleurs excel-

lent expérimentateur:

« Une observation importante à faire, est que, dans huit onces de terre foliée, il se trouve cinq onces quatre gros trente-sept grains et demi d'alkali fixe, et deux onces trois gros trente-quatre grains et demi d'acide du vinaigre : il paraîtra sans doute bien singulier que cette quantité d'acide ait suffi pour saturer cette dose d'alkali fixe; ce qui ne pourrait jamais avoir lieu avec une pareille quantité d'acide minéral quelconque (¹). »

«... La plus grande partie du cuivre, qui était allié à l'argent, se calcine, se détruit dans ces différentes opérations et ne fait point partie de la pierre infernale. C'est la raison pour laquelle de l'argent de vaisselle fournit moins de pierre infernale que de l'argent très pur. On obtient ordinairement une once cinq gros de pierre infernale pour chaque once d'argent très pur qu'on a employée. Cependant, cette quantité peut varier un peu : cela dépend du temps qu'on l'a laissée en fusion dans le creuset... (²). »

« ... On plonge dans la dissolution d'argent plusieurs lames de cuivre rouge. L'acide nitreux quitte l'argent et dissout les lames de cuivre. L'argent se précipite dans la même propor-

tion (3). »

Un siècle avant Baumé, N. Lémery nous signale que :

« Si vous avez employé une once d'argent, vous retirez une once et cinq dragmes de pierre infernale (1). »

Ces citations nous paraissent d'autant plus significatives qu'elles rapportent des expériences qui se font tous les jours dans les hôtels des monnaies. L'essayeur du xvine siècle se soucie bien peu du phlogistique. Il en remontrerait à Stahl

<sup>(1)</sup> Antoine Baumé, Chymie expérimentale et raisonnée, t. II, p. 22. Paris, 1773; 3 vol.

<sup>(2)</sup> Ibid. t. III, p. 14.

<sup>(3)</sup> Ibid., t. III, p. 28.

<sup>(4)</sup> N. Lémery, Cours de Chymic, 9° édition, p. 92. Paris, 1697.

sur le chapitre de la théorie; il ne connaît d'autre logique que celle des faits, il sait très bien faire le départ de l'or et de l'argent dans un bouton d'essai; il n'a plus aucun doute sur l'individualité chimique précise des sels minéraux qui font l'objet de ses manipulations.

Ce que nous avons appelé individualité chimique, dès qu'on y attache une notion de poids invariable, devient la loi des proportions définies. Tout individu chimique composé contient toujours en proportions fixes et invariables les éléments dont il est constitué.

Il nous paraît impossible de nier que, en dehors de toute conception théorique, on ait su dès longtemps d'une manière positive que tel sel, le nitrate d'argent par exemple, contient toujours, quoi qu'on fasse, la même proportion de métal.

La généralisation de ce principe fondamental devait provoquer un essor considérable de l'analyse chimique.

Tant que le rève de la transmutation avait hanté les esprits, tout dosage d'un élément quelconque était vain. Cependant. encore une fois, la théorie n'avait pas empêché l'expérience de se développer modestement. Dès longtemps, la métallurgie avait donné naissance à la docimasie; mais on opérait exclusivement par voie sèche. Le dosage est un essai métallurgique en petit, on pèse le métal comme tel; il ne rentre dans l'opération aucune théorie, à peine si la notion d'élément intervient. Baumé signale les dosages de l'or, de l'argent, du platine, du cuivre, du plomb, de l'étain, du fer, du mercure, du bismuth, du zinc, du cobalt, de l'antimoine.

Mais du jour où l'on sut d'une manière certaine que, à un poids donné d'argent, correspond toujours une proportion invariable de pierre infernale, une proportion invariable de lune cornée, la route était tracée à l'analyse chimique par voie humide.

On sait avec quelle hauteur de vues et avec quelle habileté expérimentale Black étendit ces principes aux composés contenant des gaz (1754-1757).

« Que l'on fasse dissoudre dans l'acide marin une quantité déterminée de craie pure, et qu'on la précipite ensuite par

l'alkali fixe; si l'alkali est aéré, on retrouvera la craie absolument telle qu'elle était auparavant, de même nature et de même poids. Si au contraire on a employé l'alkali caustique, on n'aura guère que la moitié de son poids, le précipité ressemblera à de la chaux calcinée et éteinte, car elle sera soluble dans l'eau, et ne fera pas effervescence avec les acides. Que l'on répète 100 fois cette expérience sur la même craie, on n'y observera pas d'autre changement. On peut en dire autant de la terre pesante et de la magnésie, et même aussi de l'argile pure, dont le poids néanmoins ne présente pas les mêmes différences suivant la qualité de l'alkali employé à la précipitation; et tout cela aura lieu avec les autres acides, comme avec l'acide marin. Supposons présentement que ce soit un métal qui ait été dissous, précipitons-le avec un alkali fixe, et nous aurons la chaux de ce métal; précipitons-le par un autre métal. et nous retrouverons le premier métal, qui sera seulement divisé en parties très fines. Il y a des circonstances où l'alkali aéré donne une chaux plus pesante que l'alkali caustique, c'est lorsqu'elle absorbe l'acide aérien. Les divers acides n'occasionneront encore ici aucune différence, si ce n'est une perte plus ou moins grande de phlogistique (1). »

Voilà de la belle et excellente stochiométrie. La citation est de Bergman, savant érudit et expérimentateur habile. Il ne fait que généraliser avec talent l'expérience de Black. Le mérite de Bergman n'en est pas moins appréciable cependant. « L'analyse chimique, nous dit-il encore, doit se faire principalement par la voie humide (²). » Et il nous donne, en une autre partie de son Ouvrage, pour une série de métaux, les poids des précipités obtenus par divers réactifs. Nous rapportons ci-après un résumé de ces données numériques (³).

<sup>(1)</sup> Bergman, Opusc. chym. et phys., trad. Morveau. Dijon, 1780, 2 vol.

<sup>(2)</sup> Ibid., t. I, p. xvIII.

<sup>(3)</sup> Ibid., t. II, p. 395.

100 parties de métal donnent par

	Too parties de medar demient par		
	méphite de soude.	soude caustique.	prussite de potasse.
Or	106	110	"
Platine	3 🛊	36	"
Argent	129	142	145
Mercure	011	10 (	//
Plomb	135	116	"
Cuivre	191	1.28	530
Fer	225	170	590
Étain	131	130	250
Bismuth	130	125	180
Nickel	135	128	2 00
Arsenic	"	"	180
Cobalt	160	1.10	142
Zinc	193	161	495
Antimoine	Lío	138	138
Manganèse	180	168	150

Cependant laissons Bergman nous donner encore quelques éclaircissements :

« Déterminer seulement le poids des précipités, ce serait asseoir le principal fondement de l'essai des mines et des métaux par la voie humide. Dira-t-on que ces pesées sont fort trompeuses; que le poids varie suivant les divers précipitans; que la décomposition est assez souvent imparfaite; qu'il reste souvent une portion de la chaux dans la liqueur; que, d'autres fois, il s'y mêle une portion de matière étrangère? A la bonne heure; mais en opérant toujours de la même manière, les résultats des expériences seront toujours les mêmes. Supposons qu'une quantité de métal a donné en quelques circonstances un précipité dont le poids soit b; toutes les fois qu'en employant le même procédé, j'aurai trouvé nb, je conclurai que na est la quantité de métal réduit qui v répond, et cette conclusion sera infaillible, quoiqu'on puisse dire que dans l'expérience fondamentale la précipitation n'est pas complette, ou que le précipité est chargé de matière étrangère, pourvu que les circonstances soient tellement les mêmes, qu'il en résulte le même défaut ou le même excès. Il s'agit donc de déterminer exactement

les procédés, et l'on n'aura plus à craindre de se tromper (1).

On voit que Bergman ne regarde peut-être pas les principes qui lui servent de guide comme des lois, puisqu'il nous parle « d'opérer toujours de même ». D'ailleurs, il conviendrait de considérer son œuvre plutôt comme le reflet d'une époque, et nous ne pouvons voir en lui un chimiste de haute lignée.

Et cependant les deux premières lois de poids existent incontestablement. Le poids d'un composé est égal à la somme des poids des composants. Cela ressort déjà de nos citations de Lémery et de Baumé. Cette loi, ce n'est pas Lavoisier qui l'a découverte; le grand chimiste n'a fait que l'appliquer à l'oxygène, justifiant ainsi l'expression qu'on lui attribue à plus juste titre : « Rien ne se perd, rien ne se crée. »

Quant à la loi des proportions définies, nous la regardons comme la simple définition de l'individualité chimique. Sans cette notion, les expériences de Bergman sont sans fondements comme sans conséquences. Si 100 de cuivre correspondent à 530 du précipité obtenu par le prussite de potasse, c'est que, dans l'esprit de Bergman, le ferrocyanure de cuivre possède toujours, dans certaines conditions d'expériences, la même composition. Les erreurs que l'on peut trouver dans les déterminations de cette époque ne peuvent infirmer la conclusion qui ressort de l'histoire. Si l'on voulait prétendre que celui-là mérite la paternité d'une loi qui en démontre avec la dernière rigueur l'exactitude, on ne serait guère fondé à donner à la loi des proportions définies le nom de Proust, dont les déterminations ne furent pas toujours des modèles de précision. Et, dans cet étai d'esprit, ne serait-on pas autorisé à reculer jusqu'en 1865 l'installation définitive de cette loi dans la science. C'est à ce moment, en effet, que J.-S. Stas (2) crut nécessaire de soumettre à une vérification rigoureuse la loi qui porte le nom de Proust, loi trop ancienne, trop fondamentale, trop intimement unie à tous les tâtonnements des chimistes anciens pour qu'on puisse remonter d'une manière sûre à sa source historique.

<sup>(1)</sup> Bergman, Opuscules, trad. Morveau, Tijon, 1780; 2 vol., t. H. p. (01.

<sup>(2)</sup> Mémoires (in-4°) de l'Académie de Belgique, t. XXXV, 1865 (Éugres complètes, Bruxelles, 1894, t. I, p. 419).

Loi des équivalents. — Tout élément entrant en combinaison agit toujours par un certain poids. Quel est le chimiste qui s'est élevé le premier à cette généralisation? Car il n'est pas question ici de rechercher dans l'histoire des faits qui pourraient servir après coup à établir la loi, mais de trouver celui qui a réellement érigé cette loi.

« On plonge dans la dissolution d'argent plusieurs lames de cuivre rouge. L'acide nitreux quitte l'argent et dissout les lames de cuivre. L'argent se précipite dans la même proportion (1). »

On trouverait certainement des observations du même genre dans Bergman et bien d'autres; il suffirait de les généraliser un peu pour en faire sortir la loi des équivalents. Mais, à tort ou à raison, on n'en a jamais attribué la découverte qu'à deux savants Wenzel ou Richter. Nous allons examiner succinctement les titres de chacun d'eux.

C.-F. Wenzel (17 fo-1793), fils d'un pauvre relieur de Dresde, quitte à 15 ans la maison paternelle et arrive à Amsterdam sans ressources. Il trouve emploi chez un pharmacien; il étudie sans relâche la Chimie et la Médecine, accompagne son patron dans une expédition au Groenland, puis devient chirurgien de la marine hollandaise. A 26 ans, il revient à Leipzig où il exerce la Médecine, cultive et professe la Chimie avec éclat; il habite ensuite Dresde, et l'électeur de Saxe se l'attache en 1780 à titre de premier médecin et directeur des mines de Freiberg. Son principal Ouvrage, Lehre von der Verwandtschaft der Korper (²), est digne, par la précision des expériences qui y sont relatées et la hauteur de ses vues, du rôle important qu'il a joué dans la science. Nous allons en faire quelques extraits.

e § 2. Il est clair (3) que toute combinaison des corps doit être soumise à une mesure fixe et invariable, qui ne pourra être augmentée ou diminuée par des causes extérieures; sans quoi il serait impossible de déduire quelque chose de certain

<sup>1)</sup> Bauvé, Chymie espérimentale et raisonnée, t. III, p. 28. Paris, 1775,

<sup>2)</sup> Dresde, 1777.

A Lehre von der Verwandtschaft, p. 4.

de leur comparaison. Il s'ensuit nécessairement que toute combinaison possible de deux corps se trouve, vis-à-vis de toute autre, dans des rapports constamment les plus exacts: ce rapport exprime le degré de combinaison (1).

« § 3. Si l'on veut déterminer l'affinité des corps entre eux, il faut toujours comparer la combinaison d'un corps, qui abandonne un dissolvant commun avec plusieurs autres, avec l'une ou avec l'autre, de façon à déterminer quelle est la plus forte et quelle est la plus faible. Par exemple, l'acide nitrique est le dissolvant de l'argent, du mercure, du bismuth, du cuivre, du plomb, du fer, du zinc, de la chaux. du sel lixiviel. Si l'on dissout dans l'acide nitrique autant d'argent qu'il peut en prendre et que l'on agite avec du mercure la solution saturée, on voit le mercure se dissoudre et l'argent se précipiter. Le mercure dissous sera à son tour précipité par le bismuth, le bismuth par le cuivre... et finalement la chaux par la potasse. Par conséquent, la combinaison de la potasse avec l'acide nitrique est plus forte que la combinaison du même acide avec la chaux; la combinaison avec la chaux est plus forte que celle avec le zinc, celle avec le mercure plus forte que celle avec l'argent. »

On dira que, dans cette dernière citation, il n'y a pas autre chose que l'expérience du déplacement de l'argent par le cuivre, que nous avons trouvée dans l'Ouvrage de Baumé. Mais il faut reconnaître que l'expérience est ici plus complète et vise les données de poids qui ne sont pas précisées par le professeur français. De plus, Wenzel a soin d'insister sur ce fait qu'il part d'une solution saturée, nous dirions neutre.

<sup>13:</sup> Dass ein jede verbindung der Korper, eine bestimmte und unveränderich bleibende abmessung laben muss, die ohne ausserlich mitwurkende Ursachen weder größer noch geringen werden kann, weil sonst auch nichts gewisses aus ihrer vergleichung bestimmt werden könnte, ist schon an sich klar. Es folget daher nothwendig dasse ein jede mögliche Verbindung zweyer körper, mit jeger andern beständig in dem genauesten Verhältnisse stehet, und dieses Verhältniss drucket den grad der Verbindung aus. »

Toutes les solutions successives de mercure, de bismuth, de cuivre, de plomb, etc., sont également neutres puisque précisément il prétend déterminer comparativement la quantité de ces métaux qui est susceptible de se combiner à la même quantité d'acide nitrique, celle qui entrait dans la composition du nitrate d'argent, son point de départ. Cette permanence de la neutralité à travers toutes ces transformations est d'une importance philosophique considérable. Niera-t-on que cette importance ait frappé Wenzel? Mais il prétend, avec la donnée stochiométrique découverte par lui, déterminer l'affinité ellemème, versant ainsi dans la même erreur où tombera encore trente ans plus tard Berthollet. Loin de rester dans le terre à terre des données empiriques, il exagère donc, d'une manière d'ailleurs injustifiable, la valeur philosophique des chiffres résultant de ses expériences.

Dans le même ordre d'idées, Wenzel détermine comparativement les quantités des différentes bases ou métaux qui s'unissent à une même quantité d'acide sulfurique.

Alcali mineral. Alcali volatil. Chaux Zinc. Fer. Plomb. Ètain. Cuivre. Alumine. Bismuth.	190 \frac{3}{3} 168 \frac{3}{5} 162 \frac{1}{2} 206 175 553 \frac{11}{13} 310 \frac{5}{6} 191 \frac{2}{3} 309 63 \frac{1}{3}	Acide sulfurique : 240
Argent	$\frac{63\frac{1}{3}}{321\frac{5}{6}}$	

Que représente la première colonne de chiffres, sinon les équivalents des différents métaux, fixés par rapport à une unité arbitraire d'acide sulfurique?

Pour déterminer par exemple la quantité d'alcali qui s'unit à 240 grains d'acide sulfurique, voici comment opère Wenzel. Il commence par rechercher combien de zine se dissout dans l'acide, il y ajoute un excès de métal et pèse cet excès après l'avoir lavé. Pour déterminer la même donnée pour l'alcali,

il ajoute à ce dernier un excès d'acide, puis il détermine cet excès en plongeant dans la solution des barreaux de zinc. La diminution de poids que subissent ces derniers indique l'excès d'acide ajouté à l'alcali.

Faisons une dernière citation:

« Pour mieux établir l'exactitude de ces déterminations, j'ai choisi de plus le salpêtre commun et le salpêtre cubique, le sel de cuisine et le sel febrifuge de Sylvius. Ces sels avant été fondus, j'ai pesé de chacun une once dans un vase taré, j'ai ajouté les 3 d'huile de vitriol et j'ai chauffé peu à peu jusqu'à ce que les acides du salpêtre et du sel soient chassés. Ensuite, par un feu plus fort, j'ai chassé l'acide sulfurique en excès. Comme dans le salpêtre pesé et dans le tartre vitriolé qui en provient, il y a une même quantité d'alcali et que celui-ci pesait 240 grains, celui-là 210,5, j'ai pu comparer ce rapport avec celui du même genre que je décrirai plus loin. J'ai trouvé que tous les deux sont concordants à 4 grain près. De la même façon, j'ai opéré avec les autres sels. De plus, j'ai dissous 152,5 de tartre vitriolé calciné dans beaucoup d'eau distillée chaude, j'ai ajouté - once d'acide nitrique et ensuite sullisamment d'une solution diluée de plomb pour qu'il ne se forme plus de précipité. Ce précipité, désacidifié 8 fois par de l'eau distillée chaude et placé dans une soucoupe tarée, a été calciné; il pèse 228,5 grains; \frac{1}{2} once de plomb dissous, précipité avec de l'huile de vitriol pèse 344 grains. Il s'ensuit par le calcul que dans 152,5 grains de tartre vitriolé, il y a 69 grains d'acide vitriolique le plus fort et ce résultat concorde suffisamment avec les deux précédents (1) ».

En résumé, Wenzel a eu une idée très nette des proportions chimiques (2), et il a connu au moins la permanence de la neutralité dans la simple décomposition des sels (3).

<sup>(1)</sup> Wenzier, Lehre..., p. 60. Hiid : ½ once de sel de Glauber fondu contient 100,25 grains d'alcali minéral et 133,75 grains d'acide vitriolique.

<sup>(2)</sup> On trouve même le terme nombre proportionnel, notamment page 461 de son Ouvrage.

<sup>(3)</sup> Il nous paraît très vraisemblable que Wenzel et ses contemporains ont connu la permanence de la neutralité dans la double décomposition

Richter devait faire faire un nouveau pas à cette question. Richter est né à Hirschberg (Silésie) en 1762. Il fut secrétaire des mines de Breslau, puis attaché à la manufacture de porcelaine à Berlin. Il mourut en cette ville en 1807. En 1792-1794, il publiait : Anfangsgründen der Stochiométrie oder Messkunst chemischer Elemente, Ouvrage dont il a commenté et développé les idées dans une sorte de périodique (Uber die neueren gegenstände in der chemie), paru en 11 volumes de 1792 à 1802. « On ne les lit généralement pas », nous dit Berzélius (1). Heureusement, ils furent simplifiés et éclaircis par G.-E. Fischer. Nous reproduisons, d'après la « Statique chimique » de Berthollet (2), le résumé qu'il en a donné :

- « Voici comment Richter l'exprime :
- « Si deux solutions salines neutres sont mêlées ensemble, et qu'il s'en suive une décomposition, les produits qui en résulteront seront, presque sans exception, également neutres... »
  - » ... On peut tirer de là les conclusions suivantes :
- » 1º Les quantités de deux bases alcalines, qui sont nécessaires pour neutraliser des parties égales d'un acide, sont, en proportion des quantités de ces mêmes bases, nécessaires pour neutraliser tout autre acide.
- soient A et B deux acides, a et b deux bases alcalines. Les deux sels neutres Aa, Bb, sont supposés tels que, dans leur mélange, ils changent complètement de base. Il résultera donc de cette supposition, que A d'abord neutralisé par a, le sera ensuite par b, et que par conséquent les quantités de a et de b, qui sont capables de neutraliser A, doivent être capables de neutraliser une autre quantité de B, qui est fixe.
- » Il est clair que l'on peut changer les mots bases et acides et que la loi est applicable à toutes les combinaisons neutres,

des sels, mais nous n'avons pu trouver d'exemple à la lecture des principaux Chapitres de l'Ouvrage que nous venons d'analyser. Peut-être une étude plus approfondie nous amènera-1-elle plus tard à élucider cette question.

<sup>(4)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques. Paris, Méquignon-Marvis, 1819, p. 16.

<sup>15)</sup> Paris, Didot, 1803, 2 vol.; t. I, p. 134.

même lorsque Aa et Bb ne changent pas de bases, puisqu'on pourra toujours renverser l'expérience en mêlant Ab et Ba.

» 2º Si l'on connaît Aa, Ab, Bb par l'expérience, on pourra trouver Ba par le calcul. Richter se sert de cette conclusion pour trouver la proportion de neutralisation, lorsqu'il est difficile de la fixer immédiatement; mais il a déterminé en grande partie les proportions par l'expérience.

» 3º Lorsqu'on aura trouvé par l'expérience combien il faut d'alcali et de terre pour neutraliser 1000 parties d'acide sulfurique, nitrique ou muriatique, on verra bien que chaque table contient d'autres nombres; mais les nombres de chaque table seront entre eux dans la même proportion que les nombres de l'autre la donnent. Le même cas aurait lieu si l'on examinait combien il faut d'acide pour neutraliser 1000 parties de soude d'ammoniaque ou de chaux.

» C'est d'après cette vue que Richter a traité la matière. Il s'est donné la peine d'examiner chaque acide dans sa relation envers les bases, par l'expérience et le calcul, et de donner ses résultats en tables; c'est ce qui remplit la plus grande partie de ses Ouvrages, depuis 1791 jusqu'à 1800.

» Il semble que Richter n'ait pas fait attention que toutes ses tables peuvent être réduites dans une seule de 21 nombres, divisée en deux colonnes, au moyen desquelles on peut les réduire toutes par une règle de trois.

BASES.		. ACIDES.	
Alumine	525	Fluorique	427
Magnésie	615	Carbonique	577
Ammoniaque	672	Sébacique	706
Chaux	793	Muriatique	712
Soude	859	Oxalique	755
Strontiane	1329	Phophorique	979
Potasse	1605	Formique	988
Baryte	9299	Sulfurique	1000
		Succinque	1209
		Nitrique	1405
		Acetique	1480
		Citrique	1683
		Tartareux	1394. ×

Remarquons la dernière phrase : « Il semble que Richter... » G. E. Fischer y a mis du sien, et nous lui devons plus que la clarté de l'exposé qu'il vient de nous faire.

Dans une table de ce genre, chaque acide, chaque base sont représentés par un chiffre que nous pourrions appeler facteur de neutralisation. La simple inspection de ce tableau permet de repérer le poids d'un acide quelconque qu'il faut ajouter à une base quelconque pour faire un sel neutre.

Il suffirait de remplacer les acides et les bases par les éléments pour que se trouve formulée la loi des équivalents chimiques. Mais Richter et Fischer n'ont pas fait ce pas décisif. Ils ont, il est vrai, préparé les voies, ils ont collaboré avec tant d'autres à ce travail anonyme; mais ils n'ont pas établi la loi que, seule à notre avis, l'œuvre de Dalton a permis de formuler sans aucune équivoque comme sans aucune obscurité.

Mais avant d'étudier l'influence de Dalton en cette matière, et tout en lui réservant la première place, il importe de mentionner le débat qui a eu lieu sur les noms de Wenzel et de Richter pour l'intitulé de la loi des équivalents. Avant 1840 elle se nommait loi de Wenzel.

Berzélius, comme il nous le dit lui-même, avait entrepris l'étude des proportions chimiques après la lecture des œuvres de Richter (1). D'après lui, Wenzel est le premier qui ait fixé l'attention sur les proportions chimiques; mais il ajoute que « c'est principalement à J.-B. Richter que nous devons les premières données positives » (2).

Berzélius ajoute que Richter le premier a connu la permanence de la neutralité dans la double décomposition des sels. On pourrait faire certaines restrictions sur ce point. Nous nous

<sup>(</sup>¹) Berzélius nous dit (Théorie des prop. chim., p. 16. Paris, 1819) « qu'il fut frappé des lumières qu'il trouva dans les Ouvrages de Richter, sur la composition des sels et la précipitation des métaux l'un par l'autre, et dont on avait encore tiré aucun fruit ». Son avis est peut-être quelque peu partial en la matière. Au moment où il publiait ses premiers travaux (1813) et même qu'il les abordait (1807), les travaux de Dalton avaient renouvelé la stochiométrie.

<sup>(4)</sup> Bi rzí lit s, Théorie des prop. chim. Paris, Mequignon, 1819, p. 4.

demandons si quelques expériences de Wenzel, sur certains cas exceptionnels où cette neutralité ne persiste pas, ne montrent pas précisément que la permanence de la neutralité était à cette époque dans le domaine public.

Cependant Berzélius, qui fut le premier à écrire un Ouvrage didactique moderne sur les proportions chimiques, appelle la loi des équivalents loi de Wenzel. « Les résultats numériques de Wenzel, nous dit-il (¹), sont plus exacts que ceux d'aucun autre chimiste de son temps; la plupart ont été confirmés par les meilleures analyses faites depuis. »

Par contre, on ne manque pas de faire des restrictions sur l'exactitude de Richter. Berzélius parle de ses œuvres comme de celles « qu'on ne lit généralement pas ». « On peut dire, nous dit Dumas (²), que l'obscurité de son langage jointe à l'obscurité de ses vues eût longtemps empêché celles-ci de se faire jour si M. Berzélius ne se fût chargé de lui rendre justice. »

On aurait pu unir les deux noms de Wenzel et de Richter pour l'intitulé de la loi; mais certaines circonstances ont porté entrave à cette attitude. Dans un discours prononcé le 9 décembre 1840 devant l'Académie de Saint-Pétersbourg, G.-H. Hess a pris pour thème l'œuvre de Richter, et a réussi à enlever à Wenzel le rappel du mérite qu'il possède comme précurseur de Richter. Hess a incriminé l'auteur d'un Lehrbuch der chemie et l'auteur d'une Philosophie chimique (il vise Berzélius et Dumas) et semble ne leur avoir pas pardonné d'avoir formulé des réserves sur l'exactitude des méthodes de J.-B. Richter.

Il serait bien difficile de démontrer que Wenzel n'a rien fait pour favoriser l'éclosion de la loi des équivalents; aussi G.-H. Iless s'est-il contenté d'une affirmation: Wenzel n'aurait pas connu la permanence de la neutralité.

A. Wurtz a adopté la même manière de voir. Parlant de la notion de l'équivalence dont il attribue la découverte à Richter il dit (3) : « Pendant longtemps, un autre chimiste allemand,

<sup>(1)</sup> *Ibid.*, p. 3.

<sup>(2)</sup> Philosophie chimique, p. 209. Paris, 1836.

<sup>(3)</sup> Théorie atomique (Bibliothèque scientif. internat., p. 8. Paris, 1880).

C.-F. Wenzel, avait été considéré comme l'auteur de cette grande découverte. Berzélius la lui avait attribuée. M. Dumas la revendique pour lui et tous les traités depuis 50 ans le citent comme le précurseur de Richter. »

Cette note de Wurtz nous semble tout à fait inexacte. Berzélius et Dumas n'ont jamais nié les titres de Richter et n'ont rien « revendiqué » pour Wenzel. Mais celui-ci était le plus ancien. Pourquoi, d'autre part, Wurtz reproche-t-il aux traités depuis 50 ans d'avoir considéré Wenzel comme précurseur de Richter? Peut-on le nier? Nous avons dit antérieurement notre appréciation sur cette méthode qui voudrait reporter sur un seul homme tous les mérites d'une découverte à laquelle en réalité plusieurs générations ont contribué.

Pour nous, s'il nous était permis de formuler une conclusion au sujet de la discussion qui s'est élevée sur les noms de Wenzel et de Richter, nous serions tenté de nous prononcer en faveur du premier qui est le plus ancien (¹). Il faut se garder de lire les expériences d'un auteur ancien avec nos idées actuelles, et cependant, il nous paraît certain que Wenzel a connu et apprécié le fait de la permanence de la neutralité au moins dans la simple décomposition des sels. Quant à Richter, il n'a peut-être pas été le premier à connaître la permanence de la neutralité dans la double décomposition, mais on paraît fondé à admettre que, sans oublier la collaboration de G.-E. Fischer, il a contribué puissamment à en faire ressortir l'importance philosophique.

Toutefois, cela ne veut pas dire que Wenzel et Richter méritent la paternité de la loi des équivalents.

Ce point d'histoire a été traité par Berzélius; on a toujours suivi depuis son exposé, en n'y apportant que des modifications de détail. Pourtant le savant suédois a été le premier à étudier l'application des lois de poids; il a été trop mèlé à ces faits pour les juger bien et impartialement.

Des travaux récents sur Dalton nous ont fait connaître sous son véritable jour l'œuvre du grand savant. Il nous est impos-

<sup>(4)</sup> Mais cela, bien entendu, sans préjudice des titres de Dalton.

sible de voir en lui, comme Berzélius, le simple auteur des proportions multiples. Nous devrons considérer Wenzel et Richter comme des précurseurs de Dalton, rien de plus.

### II. - L'œuvre de Dalton.

« Un grand corps sec et mince à l'attitude gauche, sans élégance d'aucune sorte. Sa voix est rude et aigre, ses manières frustes. Sa conversation est aussi désagréable que son style. » C'est à peu près dans ces termes que John Davy (¹) nous dépeint Dalton (²). Sur certains points, le portrait n'est guère fidèle : nous n'y retrouvons pas la physionomie pleine de finesse des différents portraits qui nous ont été légués du grand savant anglais. Mais le père de la théorie atomique était de ces hommes dont l'existence humble souffre sans s'en plaindre le mépris des grands. La hauteur géniale de son œuvre contraste d'ailleurs singulièrement avec la modestie de sa vie.

John Dalton, fils d'un simple tisserand, est né le 6 septembre 1766 à Eaglesfield dans le Cumberland. Il manifeste dès son jeune âge des aptitudes marquées pour l'étude, mais dans ce milieu de pauvreté, son ambition ne s'élève pas bien haut. A douze ans, il ouvre une école; les inscriptions des élèves, garçons et filles, rapportent à cet instituteur précoce environ 5 schellings par semaine, sans compter les petits bénéfices sur la papeterie. Cette situation dure deux ans, puis il rejoint à Kendal son frère aîné, professeur dans l'institution de leur cousin G. Bewley. Trois ans après, les deux frères reprennent l'établissement à leur compte, appelant auprès d'eux leur sœur pour diriger le ménage, et l'on raconte qu'ils doivent y regarder de si près que les parents Dalton viennent régulièrement leur apporter des vivres, faisant à pied la route d'Eaglesfield à Kendal.

C'est à Kendal que Dalton s'est formé. Pendant douze ans qu'il y resta, il lut et médita les œuvres des principaux mathématiciens anglais. Newton devait exercer sur son esprit un grand

<sup>(1)</sup> Frère de Humphry Davy.

<sup>(2)</sup> Dictionnary of nat. biog.

empire. Il étudia seul; et l'on ne cite que Gough, qui l'aida à acquérir des notions de latin, de grec et de français, puis l'engagea dans des études de météorologie en lui conseillant de tenir un journal de ses observations. En 1792, il publiait sur cette science un traité qui devait être le point de départ de toutes ses découvertes.

A 27 ans, il obtint la place de professeur de Mathématiques et de Physique au « New College » de Manchester. Il l'occupa six ans, jusqu'au moment où l'établissement fut transféré à York. A partir de cette époque, le grand savant, resté à Manchester, se contenta de la situation de simple professeur privé, donnant des leçons à une demi-couronne l'heure, et faisant des analyses à un tarif ridiculement bas.

Et c'est dans cette situation modeste que Dalton exécuta ses mémorables travaux. Sa vie, toute de travail et d'économie, avec. comme distraction, une partie de quilles tous les jeudis à l'enseigne Au Chien et à la Perdrix, lui permit de répondre un jour à quelqu'un qui lui demandait pourquoi il ne s'était pas marié : « Je n'ai jamais eu le temps. »

Cependant les lectures de l'humble instituteur de Kendal ne pouvaient être stériles; ses idées avaient germé et s'étaient développées dans les hautes sphères de la philosophie raturelle. Dalton en arriva, comme cela se faisait souvent de son temps, à donner des séries de conférences dans les grandes villes. Pour chaque série, des souscriptions étaient recueillies (¹). Il visita ainsi Edimbourg, Glascow et Londres. Dans la capitale (1803) il rencontra II. Davy qui paraît avoir traité son aîné avec quelque hauteur; il y connut Wollaston, Banks, James Watt. D'autres auraient mis à profit ces précieuses relations, mais Dalton, ses leçons terminées, ne pensa qu'à rentrer à Manchester.

Il y trouve presque un foyer. Un jour il rencontre M<sup>rs</sup> Johns, femme du Révérend W. Johns, qui lui demande pourquoi il ne vient jamais les voir. « Je ne sais, répond Dalton,

<sup>(1)</sup> Dans leur Ouvrage (A new view, p. 66), MM. Roscoe et Harden reproduisent le prospectus annonçant une série de leçons à Manchester. Il réunit 120 souscriptions à deux guinées.

mais je viendrai, et si vous voulez me donner l'hospitalité, j'accepterai. « Il y resta 26 ans, jusqu'à ce que la famille Johns quittât Manchester en 1830. Dès lors il vécut seul.

Biot et Pelletier, venant voir un jour à Manchester le père de la théorie atomique, le trouvèrent occupé à donner des leçons d'arithmétique à un jeune garçon. Était-ce là un goût spécial pour l'éducation de l'enfance, un attachement à une profession qu'il avait exercée dès son jeune âge et avait pénétré toute sa vie? Le fait est que l'on ne put jamais la lui faire abandonner.

Un généreux mécène, M. Schutt, de Derby, lui avait offert en 1813 une pension de 400 livres, un laboratoire et une maison. Il préféra Manchester, ses leçons et son indépendance. En 1833, l'Association Britannique lui octroyait une pension de 150 livres, portée en 1836 à 300 livres, pensant le soustraire à l'obligation pénible d'enseigner; mais rien n'y fit. Il continua ses leçons et ses analyses.

En 1839, cinq ans avant sa mort, il envoyait à la « Royal Society » une Note sur les phosphates et les arseniates. Elle fut jugée trop faible et trop obscure pour figurer dans les *Philosophical transactions*. L'histoire ne nous dit pas quelle fut la personne responsable de cet ostracisme à l'égard d'un savant qui était la gloire de l'Angleterre. Dalton, profondément mortifié, répondit que Cavendish, Davy, Wollaston n'étaient plus là : on le voyait bien.

L'œuvre chimique de Dalton, qui doit seule attirer notre attention, est d'une extrème simplicité. Cela ne veut pas dire qu'elle soit exactement connue; il en est peu, au contraire, que les historiens aient plus dénaturée. Le grand coupable en cela nous paraît être Berzélius. Cependant quelques études relativement récentes (¹) lui ont rendu son véritable caractère. Les points de vue qu'elles ont fait valoir sont de nature, à notre avis, à agrandir considérablement l'importance historique de l'œuvre du père de la théorie atomique.

<sup>(</sup>i) Citons surtout l'Ouvrage de MM. Roscoe et Harden (A new view of Dalton's atomic theory. London, Macmillan, 1896). Nous avons emprunté à cette étude très remarquable le meilleur de notre argumentation.

Mais laissons Dalton lui-même nous exposer son « système ».

# « CHAPITRE III (1).

## » LA SYNTHÈSE CHIMIQUE.

Les corps qui sont en état d'élasticité ont leurs particules ultimes séparées les unes des autres d'une distance bien plus grande que dans tout autre état. Chaque particule occupe le centre d'une sphère relativement grande et conserve son individualité en maintenant à distance tout ce qui pourrait avoir prise sur elle par son poids ou d'une autre manière. Vouloir concevoir le nombre des particules dans un espace, ce serait comme prétendre fixer le nombre des étoiles dans l'univers; nous en serions confondus. Mais limitons le sujet, et considérant un volume déterminé d'un gaz, nous pouvons être persuadés que le nombre des particules doit être déterminé, quelle que soit la limite où l'on imagine la division; de même, dans un espace déterminé de l'univers, le nombre des étoiles et des planètes ne peut être infini.

» L'analyse et la synthèse chimiques ne font que séparer ou réunir les unes aux autres les particules. Les agents chimiques n'ont le pouvoir ni de créer ni de détruire la matière. Il ne serait pas plus difficile d'introduire une nouvelle planète dans le système solaire, ou d'en annihiler une existante, que de créer ou de détruire une particule d'hydrogène. Les seuls changements que nous puissions produire sont, ou bien séparer les particules en état de cohésion ou combinaison, ou bien joindre celles qui étaient éloignées les unes des autres.

Dans toutes les recherches de chimie, c'est avec raison que l'on a regardé comme très importante la détermination relative des poids des éléments entrant en combinaison. Malheureusement, la recherche s'arrète là; du rapport des poids dans la masse, on peut déduire les poids relatifs des particules ultimes ou atomes des corps, et, avec cette donnée, le poids et le nombre de ces atomes va se montrer dans d'autres combinaisons pour guider nos investigations futures, et corriger nos résultats. C'est le

<sup>(1)</sup> New syst. of chem. Philosophy, Manchester, 1808, 1re Partie, Chap. III.

principal objet de cet Ouvrage que de montrer l'importance et l'avantage qu'il y a à déterminer les poids relatifs des particules ultimes, tant des corps simples que des corps composés, le nombre des particules élémentaires simples constituant une particule composée, et le nombre des particules moins complexes entrant dans la formation d'une autre plus complexe.

» Si deux corps A et B sont aptes à se combiner, la combinaison peut se faire dans l'ordre suivant :

1 atome de A + 1 atome de B = 1 atome de C binaire. 1 » A + 2 » B = 1 » D ternaire

A + 2 B = 1 B = 1 E ternaire.

1 " A+3 " B=1 " F quaternaire. 3 " A+1 " B=1 " G quaternaire.

» Les règles suivantes peuvent servir de guide dans les recherches concernant la synthèse chimique.

- » 1° S'il n'existe qu'une seule combinaison entre deux corps, on peut supposer qu'elle est binaire, à moins d'indication contraire.
- 2º Lorsqu'il existe deux combinaisons, on peut supposer qu'elles sont : l'une binaire, l'autre ternaire.
- » 3º Lorsqu'il existe trois combinaisons, on peut prévoir qu'elle sont : l'une binaire et les deux autres ternaires.
- » 4º Lorsqu'il existe quatre combinaisons, on doit s'attendre à ce que: une soit binaire, deux ternaires et une quaternaire, etc.
- » 5° Un composé binaire doit avoir toujours un poids spécifique plus grand que le simple mélange de ses deux ingrédients.
- » 6º Un composé ternaire doit avoir un poids spécifique plus grand que le mélange du simple et du composé binaire qui seraient supposés se combiner pour le former, etc., etc.
- » 7° Les règles et remarques précédentes s'appliquent de même lorsque deux corps tels que C et D, D et E, etc., se combinent.
- D'application de ces règles aux faits chimiques parfaitement établis nous amène aux conclusions suivantes :
- » 1º L'eau est un composé binaire d'hydrogène et d'oxygène, et les poids relatifs des deux atomes élémentaires sont à peu près 1 et 7.

» 2º L'ammoniaque est un composé binaire d'hydrogène et d'azote; les poids relatifs des deux atomes sont à peu près 1 et 5.

» 3º Le gaz nitreux est un composé binaire d'azote et d'oxygène, les poids respectifs des deux atomes sont 5 et 7. L'acide nitrique est un composé binaire ou ternaire suivant qu'on le considère, et il est formé d'un atome d'azote et de deux d'oxygène, pesant ensemble 19. L'oxyde nitreux est un composé similaire à l'acide nitrique et contient un atome d'oxygène et deux d'azote pesant 17. L'acide nitreux est un composé binaire d'acide nitrique et de gaz nitreux pesant 31. L'acide oxynitrique est un composé binaire d'acide nitrique et d'oxygène, pesant 26.

4º L'oxyde carbonique est un composé binaire formé d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène, pesant ensemble environ 12. L'acide carbonique est un composé ternaire (mais parfois binaire) formé d'un atome de carbone et de deux d'oxy-

gène pesant 19. Etc., etc.

Dans tous ces cas, les poids sont exprimés par rapport à l'hydrogène pris pour unité.

» Nous détaillerons dans la suite les faits et les expériences sur lesquels s'appuient ces conclusions; nous en donnerons une grande variété d'autres servant à établir la constitution et le poids des particules ultimes des principaux acides, des alcalis, des terres, des métaux, des oxydes et des sulfures métalliques, de la longue série des sels, en un mot, de tous les composés chimiques dont nous avons une analyse suffisamment bonne. Plusieurs de ces conclusions seront établies sur des expériences originales.

» La nouveauté et l'importance des idées émises dans ce Chapitre nous engagent à donner un tableau indiquant le mode de combinaison dans quelques-uns des cas les plus simples. Les éléments ou atomes des corps considérés actuellement comme simples sont représentés par un petit cercle avec l'un ou l'autre signe distinctif. Les combinaisons sont produites par la juxtaposition de deux ou plusieurs de ces éléments. Quand trois particules ou plus d'un fluide élastique sont combinées en une, il est à supposer que les particules de même genre se repoussent mutuellement et prennent une position en conséquence.

» Le tableau ci-après donne les signes arbitrairement choisis pour représenter les particules ultimes ou éléments des corps.

L'œuvre géniale de Dalton est contenue tout entière dans ces pages d'une concision toute britannique :

- 1º Il introduit dans les phénomènes chimiques la notion de l'atome avec son sens moderne, c'est-à-dire en lui attribuant un poids.
  - 2º Il représente l'atome chimique par un symbole.
- 3º Il invoque la loi de plus grande simplicité pour la combinaison des éléments entre eux.

Si l'on excepte quelques réclamations de priorité de Higgins (1), lequel eut à vrai dire l'idée de l'atome, mais sans y attacher la notion de poids, on peut dire que la paternité de l'œuvre de Dalton n'a jamais été contestée.

Mais à côté des discussions souvent vaines de priorité, il y a celles bien plus importantes et plus instructives de la genèse des découvertes. Sans sortir de l'œuvre de Dalton, il y a un intérêt capital à étudier l'origine de ses conceptions, et à rechercher si elles sont nées de l'expérience ou de la philosophie.

Nous allons laisser la parole à Dalton lui-même, nous rappelant qu'il avait débuté dans la science par la météorologie, et que ses études générales sur les gaz devaient le conduire en 1805 à la découverte de la loi des mélanges gazeux. La citation que nous allons faire est le résumé d'une conférence donnée par Dalton à Londres le 3 février 1810; elle a été publiée par MM. Roscoe et Harden (²) d'après les notes manuscrites de Dalton conservées par la Société littéraire et philosophique de Manchester.

<sup>(1)</sup> On ne discute plus guère aujourd'hui au sujet des titres de Higgins, et généralement on s'abrite derrière l'autorité de II. Davy, qui a reconnu de la manière la plus catégorique le non fondé des revendications de ce chimiste.

<sup>(2)</sup> Roscoe et Harden, A new view of the origin of Dalton's atomic Theory, p. 13. London, Macmillan, 1896.

### ELEMENTS.

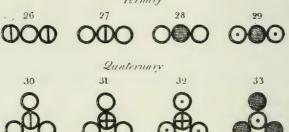
Simple



Binary



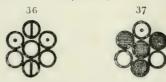
Ternary



Quinquenary & Sextenary



Septemary



		Poids		Poids
Fig		relatif.	Fig.	relatif.
1.	Hydrogène	ı	11. Strontiane	46
2.	Azote	5	12. Baryte	68
3.		5	13. Fer	38
4.	Oxygène	7	14. Zinc	. 56
5.	Phosphore	9	15. Cuivre	56
6.	Soufre	13	16. Plomb	95
7-	Magnésie	20	17. Argent	100
8.	Chaux	23	18. Platine	100
9.	Soude	28 .	19. Or	140
10.	Potasse	42	20. Mercure	167
				Poids
Fig.				relatif.
21.	Un atome d'eau ou	de vap	eur formé de 1 d'oxygène	
			nus en contact physique	
			que l'on suppose entouré	
	d'une atmosphère	commu	ne de chaleur	8
22.	Un atome d'ammor	niac for	mé de 1 d'azote et de	
	1 d'hydrogène			6
23.			formé de 1 d'azote et de	
	ı d'oxygène			12
24.			rmé de 1 de carbone et	
	ı d'hydrogène			6
25.		-	ue formé de 1 de carbone	
			•	12
26.			2 azote + 1 oxygène	17
27.			1 azote + 2 oxygène	19
28.			e, i carbone + 2 oxygène.	19
29.	v		uré, 1 carbone + 2 hydro-	
	0			7
30.			ue, 1 azote + 3 oxygène.	26
31.		,	e, 1 soufre + 3 oxygène.	34
32.			ré, 1 soufre +3 hydrogène.	16
33.			ne + 1 hydrogène	16
34.			1 acide nitrique + 1 gaz	31
3.5			2 carbone + 2 cau	
36.			oniaque, 1 acide nitrique	26
30.			omaque, i acide mirique	33
37	-		+ 1 acide carbonique	35

## « Lejon 17. — Les éléments chimiques.

Le s jet des deux leçons précédentes (¹), les éléments chimiques et leurs combinaisons, est suffisamment nouveau et important pour motiver un petit exposé historique sur l'évolution de la pensée et des expériences qui m'ont conduit aux conclusions qui vont être précisées.

M'étant appliqué pendant longtemps aux observations météorologiques, et ayant longuement réfléchi à la nature et à la constitution de l'atmosphère, j'ai été souvent frappé du fait qu'une atmosphère composée ou un mélange de deux ou plusieurs fluides élastiques puisse constituer une masse apparemment homogène et assimilable, par toutes ses relations mécaniques, à une atmosphère simple.

Dans la 23° prop. du Livre II de ses *Principes*, Newton a démontré clairement qu'un fluide élastique est formé de petites particules de matière ou atomes qui se repoussent mutuellement avec une for e qui s'accroît à mesure que leur distance diminue. Mais les recherches modernes ont établi que l'atmosphère contient au moins trois fluides élastiques de poids spécifique différent, et je ne m'expliquais pas comment la proposition de Newton pouvait s'appliquer à un cas dont il ne pouvait avoir aucune idée.

Le Dr Priestley renconcrait la même difficulté en découvrant la nature composée de l'atmosphère. Il ne pouvait concevoir pourquoi l'oxygène d'un poids spécifique plus élevé ne formait pas une couche distincte au bas de l'aimosphère, et le gaz azotique une autre couche au haut. Quelques chimistes du continent, notamment des Français, ont cru trouver une solution à cette difficulté. Ce serait l'affinité chimique. Un gaz tiendrait l'autre en solution; et, à son tour, ce composé dissoudrait l'eau; de là. l'évaporation, la pluie, etc. Cette opinion concernant la solution de l'eau dans l'air avait longtemps prévalu et préparait la voie à la notion d'un gaz se dissolvant dans un autre. On objectait que le mélange des deux gaz ne s'accompagnait pas des signes

<sup>1/</sup> Les lecons 15 et 16 avaient pour objet la chaleur.

distinctifs de l'action chimique; mais l'affinité était très faible et d'une autre nature que celle observée dans la plupart des cas.

- » Nous pouvons ajouter que, jusque maintenant, ou jusqu'à ces derniers temps, cette doctrine a prévalu dans les principales écoles de Chimie en Europe.
- En vue de concilier ou plutôt d'adapter cette théorie chimique de l'atmosphère à la notion newtonienne de la répulsion des atomes ou particules, je me mis en devoir de combiner mes atomes sur le papier. Je pris un atome d'eau, un d'oxygène et un d'azote, je les mis ensemble et les entourai d'une atmosphère de chaleur, comme sur le diagramme; je répétai cette opération, mais constatai bientôt que les particules d'eau formant une faible partie de l'atmosphère étaient épuisées. Ensuite je combinai un à un mes atomes d'oxygène et d'azote; mais je trouvai en temps voulu que mon oxygène faisait défaut; j'introduisis alors dans le mélange coutes les particules d'azote restantes et commençai à considérer comment l'équilibre général pourrait être obtenu.
- Mes combinaisons triples d'eau, d'oxygène et d'azote avaient un penchant invincible, à cause de leur poids supérieur, à descendre et à gagner la place la plus basse. Le composé double d'oxygène et d'azote était disposé à prendre une situation médiane, et l'azote tendait à surnager en haut. Je remédiai à cette défectuosité en allongeant les ailes de mes particules les plus lourdes, c'est-à-dire en les entourant de plus de chaleur, de façon à les faire flotter dans n'importe quelle partie du vaisseau; mais ce changement, donnant malheureusement au mélange le poids spécifique du gaz azotique, n'était pas soutenable. En somme, je me voyais forcé d'abandonner, comme inconciliable avec les faits, l'hypothèse d'une constitution chimique.
- » Il ne restait qu'un moyen : entourer de chaleur individuellement chaque particule d'eau, d'oxygène et d'azote, et faire de chacune un centre de répulsion, aussi bien à l'état de mélange qu'à l'état isolé. Cette hypothèse était entourée de difficultés, puisque mon oxygène devait prendre la situation la plus basse, l'azote la médiane, et l'eau la plus élevée.

» En 1801, j'adhérai à une hypothèse qui effaçait toutes ces difficultés. Un atome repousserait les atomes semblables, mais seulement les semblables. Quelle que soit la densité des gaz, cette hypothèse prévoit leur diffusion l'un dans l'autre, et concilie les mélanges gazeux, quels qu'ils soient, avec le théorème de Newton. Dans un mélange gazeux de deux ou plusieurs gaz, chaque atome est un centre de répulsion pour ceux de même nature, mais non pour ceux d'une autre nature. Tous les gaz unissent leurs efforts pour résister à la pression de l'atmosphère ou à toute autre qu'on pourrait leur faire subir.

» Malgré la beauté de ses applications, cette hypothèse souffrait quelques critiques.

» Nous devions supposer que la nature du pouvoir de répulsion varie avec chaque gaz, et que ce pouvoir de répulsion n'est pas dans chacun des cas la chaleur; toutes assertions peu probables. D'autre part, il résultait d'une série d'expériences, que j'avais publiées dans les *Manchester Memoirs*, que la diffusion d'un gaz dans un autre est un phénomène lent et nous apparaît comme le résultat d'un effort considérable.

» En considérant à nouveau le sujet, je m'aperçus que je ne m'étais jamais inquiété de l'influence des différences existant entre les dimensions de particules de fluides élastiques. J'entendais par dimension la particule solide au centre avec l'atmosphère de chaleur qui l'entoure. Si, par exemple, dans un volume d'air, il n'y a pas exactement le mème nombre d'atomes d'oxygène que d'azote dans un même volume, c'est que les dimensions des particules d'oxygène sont différentes de celles de l'azote. D'autre part, si les dimensions sont différentes, et que le pouvoir répulsif soit la chaleur, aucun équilibre ne peut s'établir contre les particules de dimensions différentes exerçant une pression les unes sur les autres.

» Cette idée me vint en 1803 (1), j'avais souvent trouvé que les dimensions des particules de fluides élastiques doivent être différentes. Un volume de gaz azotique et un d'oxygène, unis

<sup>(</sup>¹) Et non à la date de 1805 comme le texte de Dalton l'indique ici par erreur.

chimiquement, devraient produire deux volumes de gaz nitreux, et ces deux volumes ne devraient pas avoir plus d'atomes de gaz nitreux qu'un volume ne contenait d'atomes d'azote ou d'oxygène. Il s'ensuit que les gaz différents ont des atomes de dimensions différentes; ainsi nous apparaît la raison de la diffusion d'un gaz à travers un autre, sans que nous devions invoquer un autre pouvoir répulsif que celui de la chaleur.

» Telles sont les vues que j'ai actuellement sur la constitution des mélanges de fluides élastiques.

» Le fait de la différence de dimensions des particules de fluides élastiques dans des conditions semblables de température et de pression étant établi, le problème se pose de déterminer les dimensions, les poids, et en même temps le nombre relatif des atomes dans un volume donné...»

Il sera curieux de voir comment, des brumes de la spéculation, va sortir peu à peu le fait si clair et si précis de la proportion chimique, qui n'est pas autre chose que l'œuvre de Dalton.

Et tout d'abord, le grand savant anglais n'a pas, à l'origine de ses recherches, connu les travaux de Richter. Cependant cette affirmation, qui nous paraît ressortir d'une manière si nette du caractère de son œuvre, ne peut être admise sans discussion. Elle souffre de contradictions, comme les autres points que nous aurons à examiner, et ces contradictions sont trop souvent dues aux idées qu'ont émises les biographes contemporains de Dalton, ou lui-même à la fin de sa vie. A la suite des spécialistes qui se sont occupés de l'étude du savant anglais, nous chercherons à rétablir le développement logique des idées et des faits.

Deux citations de Henry (1) donneraient à croire que ce sont les idées de Richter qui auraient fait germer celles de Dalton. Elles sont le résumé de conversations avec celui-ci. La première date du 13 février 1830:

« M. Dalton a demeuré trente-six ans (2) à Manchester.

<sup>(1)</sup> Henry, Life of Dalton.

<sup>(2)</sup> Quarante et un.

Son traité de Météorologie était fait, mais non publié, lorsqu'il vint s'y établir. Aux pages 132 et suivantes de ce Volume, il expose des idées sur l'existence indépendante de la vapeur d'eau dans l'air atmosphérique. A cette époque, l'opinion d'une combinaison chimique était généralement admise. Ces vues furent les premiers germes de sa théorie atomique, car il était nécessairement amené à considérer les gaz comme formés d'atomes indépendants. Il me confirma les indications qu'il m'avait données antérieurement, et au sujet de ses spéculations conduisant à la théorie des multiples simples, et au sujet de l'influence des tables de Richter pour provoquer ces vues (¹) ».

La seconde citation de Henry est datée du 5 février 1821 :

« Les spéculations qui donnèrent naissance à la théorie atomique ont été suggérées à M. Dalton par les expériences de Richter sur les sels neutres. Ce chimiste établit la quantité d'une base, la potasse par exemple, nécessaire pour saturer 100 d'acide sulfurique. Il détermine ensuite les quantités des différents acides nécessaires pour saturer la même quantité de potasse. De même, il fixe les quantités des différentes bases correspondant à 100 d'acide sulfurique; il est évident que celles-ci sont équivalentes aux quantités des différents acides déterminées antérieurement. Sur ces principes, on dressait une table donnant les proportions des acides et des bases susceptibles de constituer par leur union des sels neutres. M. Dalton fut immédiatement frappé par cette idée que, si ces combinaisons salines sont constituées par un atome d'acide et un atome Talcali, les chiffres de la table expriment les poids relatifs des atomes élémentaires. Ces vues furent confirmées et étendues par une nouvelle découverte de Proust; il maintint que les combinaisons de fer et d'oxygène sont strictement définies; en d'autres termes, que 100 poids de fer se combinent, soit à 28,

<sup>(1)</sup> Reproduit par Roscoe et Harden (A new view of.... Londres, Macmilian, 1896, p. 7) d'après Henry (Life of Dalton, p. 62-63). Voici le texte original de la dernière phrase, car nous craignons ne lui avoir pas donné toute la précision désirable: « Confirmed the account he before gave me of the origin of his speculations, leading of the doctrine of simple multiples, and of the influence of Richter's table in exciting these views. »

soit à 32 parties d'oxygène, mais pas avec une quantité intermédiaire. Cependant, il n'a pas découvert l'existence des proportions multiples. C'est M. Dalton qui a le premier développé cette loi; celle-ci a contribué pour une grande part à établir sa théorie des proportions atomiques. »

Non sans souligner les contradictions qui peuvent se remarquer entre divers passages de ces deux citations, laissons Henry ajouter (1):

Mon opinion est que, durant trois années (1802-1804), pendant lesquelles il posait les bases de la théorie atomique, Dalton a réfléchi mûrement et longuement à tous les phénomènes à lui connus de la combinaison chimique, et touchant tant à ses recherches qu'à celles d'autres; il a réuni dans une vue d'ensemble plus significative de profondeur à ses yeux qu'aux yeux de ses prédécesseurs, non seulement les lois des proportions constantes et réciproques, mais encore sa propre loi des proportions multiples, ainsi que ses recherches sur la chimie des gaz. En conversant 20 ans après sur les travaux passés, Dalton lui-même a pu faire erreur en rappelant l'origine historique de sa grande découverte. Au contraire, les indication qu'il a données au Dr Thomson en 1804, alors qu'il était dans la fièvre de la recherche, sont vraisemblablement plus exactes, spécialement lorsqu'elles accusent la vraie tendance de toutes ses recherches antérieures. Il est d'ailleurs du simple devoir de tout historien consciencieux de produire fidèlement tous les documents en sa possession. »

Et Henry ajoute (2) encore:

« Dalton n'eut seulement connaissance des écrits de Richter qu'après ses expériences sur les carbures d'hydrogène et autres gaz; ces écrits ont plutôt confirmé la théorie atomique que provoqué son éclosion; cette manière de voir est appuyée par les paroles significatives du Dr Thomson: « Je ne sais pas quand » il adopta ces notions, mais il les avait adoptées déjà en 1804, » alors que je lui rendis visite à Manchester; à ce moment,

<sup>(1)</sup> D'après Roscoe et Harden (A new view..., p. 8).

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 8.

» M. Dalton, aussi bien que moi, ignorions ce que Richter avait » fait dans cette voie. »

A l'exemple des auteurs qui nous servent de guide dans cette étude, nous ajouterons foi de préférence à cette dernière citation. Nous allons en effet nous attacher à résumer leur thèse, que l'œuvre de Dalton est essentiellement originale, qu'elle a sa source dans une conception philosophique qui n'appartient qu'à lui, et qu'elle ne dérive même pas d'expériences faites par lui-même. Ainsi que nous allons le voir, l'expérience n'a fait que suivre la conception.

Mais, pour nous guider dans cette discussion, citons d'abord les dates de l'éclosion des différents Mémoires de Dalton.

Le 21 octobre 1803, il communique verbalement à la Société philosophique de Manchester un Mémoire Sur l'absorption des gaz par l'eau et d'autres liquides. Ce travail, qui ne parut dans les Manchester Memoirs qu'en novembre 1805, constitue le premier document sur la théorie atomique. Il conclut en ces termes (1):

« La principale difficulté tenant à l'hypothèse mécanique vient de ce que différents gaz observent différentes lois. Pourquoi l'eau ne se laisse-t-elle pas pénétrer par un volume toujours le même de différents gaz ? J'ai soumis cette question à un examen attentif, et bien que je ne sois pas encore complètement satisfait, je suis intimement convaincu que cette circonstance dépend du poids et du nombre des particules ultimes des différents gaz : ceux dont les particules sont les plus légères et simples étant les moins absorbables, les autres s'absorbant plus suivant l'accroissement de leur poids et de leur complexité. A mon sens, les recherches sur les poids relatifs des particules ultimes des corps sont un sujet tout à fait nouveau, et je les ai récemment poursuivies avec un succès inespéré. Il m'est impossible d'entrer ici dans la discussion des principes; je me contenterai de mentionner les résultats qui semblent établis par mes expériences. »

<sup>(1)</sup> D'après Roscoe et Harden, A new view..., p. 1.

Table des poids relatifs des particules ultimes des gaz et autres corps.

Hydrogène	ŧ
Azote	1,2
Carbone	4,3
Ammoniac	5, 2
Oxygène	5,5
Eau	6,5
Phosphore	7,2
Hydrogène phosphoré	8,
Gaz nitreux	9.3(1)
Éther	9,6
Oxyde de carbone gazeux	9,8
Oxyde nitreux	13,7 (2)
Soufre	14,4
Acide nitrique	15,2
Hydrogène sulfuré	15,4
Acide carbonique	15,3
Alcool	15,1
Acide sulfureux	19,9
Acide sulfurique	25,4
Gaz des marais	6,3
Gaz oléfiant	5,3

Un exposé de la théorie atomique fut fait par Dalton dans les cours qu'il donna à la « Royal Institution » de Londres en décembre 1803 et janvier 1804, ainsi qu'à Édimbourg en 1807. Mais on ne pouvait guère compter sur ces leçons, pas plus que sur les Mémoires de Manchester, pour répandre la théorie nouvelle. Ce n'est qu'en 1807 que le grand public en eut connaissance par le court exposé qu'en donna Thomas Thomson dans la troisième édition de son System of Chemisty (3). Enfin Dalton lui-même, dans son New System of chemical Philosophy, n'exposa la question qu'en 1808; nous avons reproduit plus haut ce passage de son œuvre formant le troisième Chapitre de la première Partie. Dans la seconde Partie du même Ouvrage,

<sup>(1)</sup> Lisez 9,7.

<sup>(2)</sup> Lisez 13,9.

<sup>(3)</sup> Vol. III, p. 424-451.

le savant anglais donna une « Nouvelle table des poids relatifs des atomes » (¹). Cette seconde partie fut publiée en 1810, la troisième en 1827.

On s'étonnera peut-être qu'une œuvre si capitale pour l'histoire de la Chimie ait paru sous cette forme, que le savant dont elle émanait, bien loin de prétendre à devenir officiel et à jouer dans son pays le rôle qui lui revenait à si juste titre, ait poussé le désintéressement jusqu'à laisser exposer par d'autres ses découvertes. Mais, par contre, on ne sera pas surpris que l'histoire de leur évolution ait donné lieu à des controverses.

Longtemps on avait admis que la découverte de Dalton était basée sur le fait expérimental des rapports de poids constatés dans les carbures d'hydrogène (gaz des marais et gaz oléfiant) et dans les oxydes de l'azote. La théorie aurait eu une origine tout expérimentale. Il n'en est rien, cependant, et malgré quelques arguments qui, à les examiner superficiellement, paraissent militer en faveur de la thèse ancienne, il semble démontré que la conception de Dalton est simplement a priori.

Au mois d'août 1804. Thomson avait passé un jour ou deux avec Dalton, pour lui parler de la nouvelle théorie qu'il devait exposer dans son *System of Chemisty*. Il nous dit dans son *History of Chemisty*, Vol. II, p. 291:

« M. Dalton m'apprit que la théorie atomique lui apparut d'abord pendant ses recherches sur le gaz défiant et le gaz des marais, alors imparfaitement connus, et dont la constitution fut pour la première fois établie solidement par Dalton luimème. Ses expériences montraient clairement que tous deux sont exclusivement formés de carbone et d'hydrogène. Il trouvait de plus que si nous rapportons la composition des deux gaz à la même quantité de carbone, le gaz des marais contient exactement deux fois autant d'hydrogène que le gaz oléfiant. Il était ainsi amené à exprimer en nombres les rapports des constituants, et à considérer le gaz oléfiant comme formé d'un atome de carbone et un atome d'hydrogène, l'hydrogène carboné comme contenant, pour un atome de carbone, deux

<sup>(1)</sup> New system, etc., t. 11, p. 560.

atomes d'hydrogène. Cette conception était appliquée à l'oxyde de carbone, à l'eau, à l'ammoniaque, etc., et aux nombres représentant les poids atomiques de l'oxygène, de l'azote, etc., et déduits des meilleures déterminations analytiques. »

Quelque significative que puisse paraître cette citation, au premier abord, il faut bien se résoudre à la considérer comme non avenue. La théorie atomique n'a pas pour origine l'analyse des deux carbures gazeux : c'est Dalton lui-mème qui nous le dit :

« La connaissance de la constitution du gaz des marais ne paraît avoir été connue exactement avant l'introduction et l'application de la théorie atomique à ce genre de recherches. C'est dans l'été de 1804 que je recueillis à des époques et dans des endroits différents le gaz inflammable des marais... (¹). »

D'ailleurs Henry (2) a fait remarquer que Th. Thomson s'est contredit lui-même plus tard. Voici comment s'exprime le biographe de Dalton:

Dans une Note biographique sur Dalton présentée à la Société philosophique de Glascow le 5 novembre 1845, le Dr Thomson donne le même récit; mais dans sa Notice sur Wollaston en novembre 1850, il dit: M. Dalton a fondé sa théorie sur l'analyse des deux gaz, le protoxyde et le deutoxyde d'azote... Il considérait le premier comme formé d'un atome d'azote et d'un atome d'oxygène, et le second d'un atome d'azote et deux atomes d'oxygène (3). »

Dalton n'a jamais expérimenté sur le protoxyde et le deutoxyde d'azote (1). L'opinion de Thomson sur ce point n'a aucun

(2) Life of Dalton, p. 80 (d'après Roscoe et Harden, p. 5).

L'opinion que profère ici Henry, en se ralliant à la manière de voir primitive de Thomson, ne peut infirmer les preuves qui existent contre elle : la théorie atomique n'a pas sa source dans l'analyse des carbures.

<sup>1</sup> New System, t. I. p. 111.

<sup>(3)</sup> Henry ajoute à cette citation : « Il n'est pas douteux que le premier exposé est plus exact. Dalton n'a jamais regardé l'oxyde nitreux comme un « composé binaire » mais comme formé de deux atomes d'azote et un d'oxygène, le gaz nitreux comme contenant un atome de chacun. Voir les Tables successives des poids atomiques et ses lettres au Dr Daubeny. » (Atomic Theory, p. 477.)

<sup>(4)</sup> Roscoe et Harden, p. 38.

fondement, et elle suffirait à mettre en doute sa thèse première sur l'influence des carbures; celle-ci, contredite par Dalton luimême, ne résiste pas d'ailleurs à l'examen de ses notes manuscrites publiées par les soins de MM. Roscoe et Harden. En effet, les pages datant du 6 septembre 1803 ne portent, au sujet des carbures d'hydrogène, que des indications erronées (1). Dalton y signale: un carbure • O, et un hydrate de carbone • O; les indications ont été ensuite biffées. Il est significatif que sur la même feuille, et même sur les feuilles précédentes, on retrouve, avec toute la netteté désirable, tous les corps simples et composés qui ont d'abord attiré l'attention du grand savant anglais.

La chose n'est donc pas douteuse : ce n'est pas sur l'analyse comparative des hydrocarbures que Dalton a basé la théorie atomique. Et comme le Mémoire Sur l'absorption des gaz est du 21 octobre 1803, que les analyses du gaz oléfiant et du gaz des marais s'y trouvent mentionnées, comme d'autre part, Dalton lui-même nous dit avec précision que ses expériences à ce sujet sont d'une année postérieures, il est évident que l'auteur a complété son Mémoire après son dépôt; il avait d'ailleurs toutes facilités de le faire, étant secrétaire de la Société de Manchester.

Voyons maintenant si la théorie a pour origine l'étude des oxydes de l'azote.

Les expériences de Dalton sont mentionnées dans une Note, Recherches expérimentales sur les proportions des différents gaz ou fluides élastiques constituant l'atmosphère. Cette Note, présentée le 12 novembre 1802, fut publiée en 1805 aux Manchester Memoirs (2), dans le même Volume que celui du 21 octobre 1803, Sur l'absorption des gaz, où, nous nous le rappelons, fut publiée la première Table des poids atomiques. Les indications du Mémoire sont les suivantes :

« 2. 100 mesures d'air commun, mélangées à 36 de gaz

Page 249 des notes manuscrites. Nous la reproduisons dans ce Volume, p. 236.

<sup>(2)</sup> Tome I, p. 249.

nitreux pur dans un tube de  $\frac{3}{10}$  de pouce de l'argeur sur 5 pouces de longueur, se réduisent après quelques minutes à 79 ou 80 mesures. On ne retrouve plus ni oxygène, ni gaz nitreux.

- » 3. 100 mesures d'air commun sont mélangées à 72 de gaz nitreux dans un récipient large sur l'eau, de manière à faire une mince couche d'air; on agite de suite pendant un instant; on trouvera, comme précédemment, un résidu de 79 à 80 mesures de gaz azote pur.
- » 4. Si dans l'expérience précédente on emploie moins de 72 mesures de gaz nitreux, le résidu contiendra du gaz oxygène; si l'on en emploie plus, on retrouvera du gaz nitreux dans le résidu. »

Et Dalton conclut : « Ces faits donnent clairement la théorie du procédé : les éléments de l'oxygène peuvent se combiner avec une certaine portion de gaz nitreux ou avec deux fois cette portion, mais pas avec une quantité intermédiaire. Dans le premier cas, il en résulte de l'acide nitrique, dans le second, de l'acide nitreux : mais les deux se formant ensemble, une partie de l'oxygène s'unissant à une de gaz nitreux, une autre partie s'unissant à deux, la quantité de gaz nitreux absorbé pourrait être variable. »

Ce résultat expérimental est donc censé avoir été acté dès novembre 1802. Si cela était prouvé, il est évident que la constatation du fait aurait, dans l'œuvre de Dalton, précédé la conception théorique. La seule date du Mémoire (novembre 1802), rapprochée de celle du précédent (octobre 1803) où parut la première Table des poids atomiques, suffirait à établir le fait.

Cependant nous devons admettre que le Mémoire de 1802, comme celui de 1803, a été modifié par l'auteur, dans l'intervalle séparant sa lecture de sa publication. En effet, on trouve dans les carnets manuscrits de Dalton, entre les dates du 10 octobre et du 13 novembre 1803, les indications suivantes:

It appears that 100 com. air
+ 36 nit, gas
give 79 or 80 azot.,
and that 100 com. air

to 72 nit. gas, in a broad vessel, and suddenly mixed, also give

000 Nitra 12h 8hise M Actron gas. 000 Autres Aus Strong 00 Water 00 Ammoniae Quelin onive of an obon. 300 (arbonic acid) Wished? Thin? so helphurson Haid soo Alusher? . Alestal. 900 Ethen ? The Cartonilis hydroft wy gar 00 & Kydralf of our benfor. Sistopaled any prous onposes , 79 or 80 azot, and if 100 com. air be put to 100 nit. gas as above, and just agitated, there will be 2 f or 25 nit. gas left, supposing 2 or 3 per cent azot en the nit. gas.

L'expérience, sur la foi des carnets manuscrits, est donc d'une année postérieure à la lecture du Mémoire; elle s'y trouve presque littéralement transcrite. Mais, ce qui est plus significatif encore, c'est que cette même expérience est exécutée en octobre, alors que depuis plus d'un mois, toujours sur la foi des mêmes documents manuscrits, Dalton a jeté les bases de sa théorie.

C'était un mois auparavant, en effet, le 6 septembre 1803, le jour de son « birthday », que Dalton avait tracé sur son journal les premiers symboles, qui sont à eux seuls toute la théorie atomique. A la suite de cette page historique, que nous reproduisons ci-contre, Dalton a donné la liste d'une série d'éléments et de combinaisons (page 248 de ces manuscrits), avec leur poids atomique et leur formule symbolique.

Les symboles apparaissent dans les Notes de Dalton d'une manière tout à fait soudaine. Avant cela, il ne s'était guère occupé d'expériences de Chimie pure. Il exécute des essais sur les sujets favoris de ses leçons publiques; la diffusion des gaz, leur solubilité dans l'eau, les lois de la chaleur sont les seuls objets de ses investigations.

Avant septembre 1803, bien qu'il n'eût certainement pas puisé dans l'expérience des documents relatifs à la loi des proportions multiples, Dalton n'avait pas été sans s'occuper de l'étude des composés oxygénés de l'azote.

A la date du 21 mars 1803, quatre mois après le dépôt de son Mémoire de 1802, il note quelques expériences sur la solubilité du gaz nitreux dans l'eau et il ajoute : « Il est à présumer que 1.7 ou 2,7 de gaz nitreux peuvent se combiner à l'oxygène. » A la date du 1<sup>er</sup> avril 1803, on trouve une liste d'essais avec le gaz nitreux et l'air commun. Dans presque tous, il est noté si le mélange a été fait rapidement ou lentement; les nombres montrent qu'il s'absorbe plus de gaz nitreux lorsque le mélange est fait rapidement. Et au bas de la page : « Question; l'air nitreux n'est-il pas décomposé par un mélange rapide ? »

Ce sujet le préoccupe toujours. A la date du 4 août 1803, il note ce qui suit :

« Il apparaît aussi que ce mélange très rapide de parties égales d'air commun et de gaz nitreux donne, soit 112, soit 120 de résidu. Par conséquent, que l'oxygène s'unit au gaz nitreux suivant 1,7:1 dans certain cas, suivant 3,4:1 dans d'autres (1). »

Cette Note, la plus précise des indications antérieures au 6 septembre 1803, n'implique nullement qu'elle ait servi de point de départ à la théorie atomique. La question n'est pas de savoir si le fait est démonstratif, elle est de savoir si cette démonstration était de nature à s'imposer à l'esprit de Dalton. Et comment le prétendre?

La page 249 des carnets (6 septembre 1803) que nous avons déjà signalée plus haut (²), au sujet des carbures, porte il est vrai l'acide nitreux avec sa formule  $\bigcirc \bigcirc \bigcirc$ , mais la situation de cette mention sur la feuille permet de croire qu'elle a été ajoutée après coup; c'est tellement probable que, dans la table du Mémoire du 21 octobre 1803, il est question du gaz nitreux  $\bigcirc \bigcirc$ , de l'oxyde nitreux  $\bigcirc \bigcirc \bigcirc$ , de l'acide nitrique  $\bigcirc \bigcirc \bigcirc$ , mais nullement de l'acide nitreux. Dans cette Table, qui résume toutes ses conceptions, Dalton aurait donc omis de mentionner précisément l'analyse qui aurait été, au dire de plusieurs, le point de départ de sa théorie.

Et si, dans l'étude des composés oxygénés de l'azote, telle qu'elle était connue à cette époque, on recherche des preuves de la loi des proportions multiples, ce n'est certainement pas dans les rapports de l'acide nitreux à l'acide nitrique qu'on pourrait les trouver : les deux formules composé et composé, admises par Dalton, n'expriment nullement le résultat expérimental du 4 août 1803. C'est bien plutôt dans les deux oxydes inférieures, le gaz nitreux et l'oxyde nitreux, que l'on trouverait un argument. Mais nous avons vu que celui-ci, déjà invoqué par Thomson, n'a aucune valeur historique.

<sup>(1)</sup> Roscoe et Harden, p. 38.

<sup>(2)</sup> P. 234, et reproduite p. 236.

Pour conclure, il doit être interdit de nous baser sur les dates de la lecture des Mémoires de Dalton, car il est démontré qu'il les a modifiés dans l'intervalle des deux ou trois années qui ont séparé leur dépôt de leur publication. Au contraire, les Notes journalières nous sont un guide sûr. Elles nous apprennent que, à part quelques rares indications, qui peuvent avoir pour nous une signification, mais dont l'influence sur l'esprit de Dalton est dépourvue de toute preuve, c'est le 6 septembre 1803 que les symboles se sont fait jour dans la pensée du fondateur de la stochiométrie.

Et remarquons bien que le symbole a désormais une signification absolument nouvelle dans la science. Il diffère radicalement des signes cabalistiques de l'alchimie. Ceux-ci n'avaient que la valeur d'un mot. Les signes de Dalton représentent un poids.

Mais ces poids, dans le début au moins, il s'est très peu occupé de les déterminer par l'expérience. A la même date du 6 septembre, il a donné la formule et le poids atomique d'une série de corps simples et composés, sur lesquels, pour la plupart, il est bien prouvé qu'il n'a jamais expérimenté.

L'expérience ne joue qu'un rôle bien secondaire dans l'œuvre de Dalton. Ses commentateurs constatent qu'il s'occupait peu de Chimie avant 1803; qu'il a réuni, à partir de cette époque, certaines données analytiques sur les métalloïdes et leurs composés les plus répandus; que plus tard, vers 1807, il porta ses détermination sur les sels (1). Mais dans toutes ces recherches, Dalton n'a pu sortir de la médiocrité.

Tout savant vraiment expérimentateur voit son métier se perfectionner de jour en jour. Celui de Dalton l'a conduit en 1839 à un échec devant la « Royal Society ». On imagine aisément, avec les maigres ressources dont il pouvait disposer, ce que devait être le réduit où il expérimentait. A un beau laboratoire, il a préféré son indépendance. Un expérimentateur travaille à perfectionner son œuvre; Dalton semble s'en désintéresser, et l'on raconte qu'importuné par des questions sur ses découvertes, il répondit un jour: « J'ai écrit un volume là dessus;

<sup>(1)</sup> Roscoe et Harden, loc. cit., p. 98.

achetez-le, il coute 3/6. » Et il ne semble guère avoir eu le souci de se tenir au courant de la science de son temps. « Je porterais facilement sur mon dos, disait-il, la collection des livres que j'ai lus dans toute mon existence. »

S'il n'est pas expérimentateur, c'est qu'on pourrait presque dire que l'expérience lui est superflue. N'a-t-il pas un champ suffisamment vaste dans les données de ses prédécesseurs? Que pouvaient faire les quelques expériences qu'il aurait ajoutées aux documents de son époque, puisqu'il n'eut jamais la prétention de faire de la précision?

Mais cette idée n'est pas une hypothèse; elle s'applique immédiatement à la science de son époque. Il est vrai que Dalton, pour édifier son système, a besoin d'un corollaire, et il invoque la règle de plus grande simplicité pour représenter les atomes composés. Cependant cette classification, peut-être artificielle, se greffe seulement sur le système sans compromettre sa solidité.

On a fait parfois un grief à Dalton de n'avoir jamais admis la loi des volumes de Gay-Lussac. Faut-il s'en étonner? Pour montrer que cette loi, si utile au progrès de la science, était surtout doctrinale, tout au moins à son origine, il suffirait de rappeler combien ses débuts ont été pénibles. Ce scepticisme de Dalton est, si l'on veut, regrettable, mais il est conforme à la nature de son esprit. Sa conception à lui n'a rien de doctrinal; elle s'impose, car elle a toute la solidité des mathématiques dont son esprit est nourri. Les objections qu'elle put soulever se retirèrent spontanément, et l'on vit Davy (¹), d'abord hostile, regarder bientôt le nouveau système de Philosophie chimique comme « le plus grand progrès de la science moderne ».

Et cet éloge, émanant de l'un des plus grands chimistes de l'Angleterre, n'est nullement exagéré. Tant que l'on a admis que Dalton partait de déterminations analytiques, qu'il établissait un rapport de composition entre le gaz des marais et le gaz oléfiant, entre les acides nitreux et nitriques, entre les oxydes

<sup>(</sup>¹) La « Royal Society » lui avait attribué le prix annuel fondé par Georges IV. Davy, dans son discours présidentiel, compare les services de Dalton à ceux de Képler en Astronomie (30 novembre 1826).

azoteux et azotique, il ne pouvait être simplement que l'auteur de la loi des proportions multiples; les chimistes ne pouvaient apprécier à leur mesure les services qu'il a rendus à la science.

On a commis à son égard deux injustices : l'une dans le passé en donnant à croire qu'il aurait seulement apporté un corollaire (loi des proportions multiples à deux lois qui auraient été établies et reconnues avant lui loi des proportions définies, loi des proportions chimiques): l'autre dans l'avenir en considérant Berzélius comme l'inventeur de nos symboles.

Cette dernière erreur saute aux yeux. Le chimiste suédois a simplement remplacé les signes un peu bizarres de Dalton par des lettres: il n'y a là aucune déconverte, et celle de Dalton reste entière.

Quant à la première, nous avons déjà en l'occasion de faire remarquer combien, dans le partage des lois de poids, on avait fait la portion congrue au père de la théorie atomique. On n'attache peut-être pas une valeur historique à l'intitulé des lois. Quoi qu'il en soit, le point de vue que nous avons partagé, tendant à regarder l'œuvre de Dalton comme une idée plutôt que comme un résultat expérimental, nous paraît de nature à remettre les choses au point.

Dalton fonde une science nouvelle; sa conception ne doit rien à personne. Si Wenzel, remplacant l'argent de la pierre infernale par le mercure, le bismuth, etc., avait en l'idée de confronter les poids des différents éléments devenus libres, il aurait construit la première table des poids ratomiques ou équivalents ». Cette table aurait en seulement une unité assez bizarre, une once d'argent, par exemple. Wais Wenzel ne l'a pas fait.

Nous avons vu Richter et Fischer dresser une table des acides et des bases en partant de l'acide sulfurique := 1000. D'après Wurtz (1), « ils ont reconnu que les quantités des divers métaux nécessaires pour former des sels neutres absorbent en se dissolvant la même quantité d'oxygène. Ce qui veut dire que les quantités de différents oxydes qui se combinent à un même

<sup>&</sup>quot;Y Théorie atomique Bibl. se. intern., Paris, 1880, p.13.

poids d'acide pour former un sel neutre contiennent la même quantité d'oxygène ».

Si cette considération de Wurtz est conforme à la vérité historique. Richter s'est approché de la solution définitive. Si les oxydes de métaux différents contiennent la même quantité d'oxygène, il suffit de retrancher cette quantité pour connaître le poids atomique de l'élément. Richter se serait approché du but; il faudrait reconnaître qu'il ne l'a pas atteint. Celui-ci reste tout entier la propriété scientifique de Dalton.

Si le père de la théorie atomique avait été un expérimental, son œuvre aurait pu compléter celle de Richter. Mais, outre qu'il n'a pas eu connaissance de celle-ci, la nature de son génie lui est en complète opposition. Dalton ne complète rien; il fonde une stochiométrie nouvelle; sa loi rem mie toutes les esquisses précédentes.

Nourri de cette science anglaise qui, si elle n'avait pas encore eu son Lavoisier, n'en avait pas moins été la première sur le terrain expérimental, vivant dans cette même atmosphère, au milieu de ces travaux de chimie pneumatique où le pays de Black a toujours été maître, il a été donné à Dalton, préoccupé de stochiométrie, d'avoir son attention de préférence attirée sur l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et d'autres gaz qui s'en rapprochent.

Dans ce milieu, il a pu aisément mettre la main sur l'hydrogène comme atome le plus simple, celui que Proust devait considérer après lui comme l'atome élémentaire universel. Cette base étant prise, son symbole étant indiqué, la science nouvelle était fondée.

Car Dalton n'est pas seulement le père de la théorie atomique : il est le père des proportions chimiques. Son œuvre essentielle consiste à attribuer à chaque élément une constante de poids. Que l'on appelle cette constante « atome » ou « équivalent », c'est là une querelle de mots, que Dalton n'a pas soulevée, et qui ne touche en rien à son œuvre.

Certains historiens ont même émis l'avis que Dalton est le continuateur des philosophes grees. Faire ce rapprochement, c'est amoindrir le grand savant anglais. Ce qu'il y a de vital dans sa conception, c'est le poids qu'il attribue aux atomes, et, sur ce point, il est bien certain qu'il ne doit rien à personne.

Comme tout grand savant, comme tout grand artiste, Dalton est l'expression de son temps et de son pays. Dans cette brillante école anglaise, si profondément expérimentale, il occupe, si l'on considère son métier souvent hésitant, une place bien modeste. On ne retrouve en lui, ni la logique de Black, ni la précision de Cavendish, ni la variété de Priestley, ni l'élégance de Davy. Mais il semblerait que toutes ces qualités qui lui manquent n'ont fait que donner plus de force à son œuvre; elle tient en un seul signe, indéniable et indiscuté, le symbole. C'est pur lui seul que Dalton s'est élevé au-dessus de tous les chimistes de son pays et mérite d'être appelé le Lavoisier de l'Angleterre.

## III. - L'œuvre de Berthollet.

Berthollet était né à Talloire près d'Annecy en Savoie, le 9 décembre 1748 (¹). Ayant fait ses études médicales à Turin, il se rendit à Paris où il devint l'un des médecins ordinaires du duc d'Orléans. Celui-ci encouragea son activité scientifique naissante. Les premiers travaux qu'il publia en 1777 sur l'acide tartareux et sur l'acide sulfureux lui créèrent un nom dans la science française, et l'année suivante il se faisait naturaliser. Dans son Mémoire sur l'acide sulfureux, il avait démontré que ce gaz ne diffère de l'acide sulfurique que par une proportion plus élevée de soufre. Nous avons vu que Berthollet avait été le premier à se rallier en 1785 aux conceptions de Lavoisier; cette conversion d'un esprit, sur lequel les préjugés ne semblaient cependant avoir aucune prise, avait donc demandé au moins huit ans.

En 1787, Berthollet fixait la composition de l'acide cyanhydrique (2); neuf ans après, il montrait que l'hydrogène sulfuré, malgré son caractère acide bien tranché, est également exempt d'oxygène. Ces deux acides ne jouaient peut-être pas un rôle

<sup>(1)</sup> Cuvier, Éloges historiques, t. III, p. 179. Paris, 1827; 3 volumes.

<sup>(2)</sup> Mémoires de l'Académie pour 1787, imprimé en 1789, p. 148.

assez important dans la science pour arriver à réformer les idées émises par Lavoisier. Berthollet ne paraît pas s'être inscrit en adversaire de la théorie de l'oxygénation des acides. Nous rappellerons ultérieurement cette discussion.

En 1785, Berthollet fixait la composition de l'ammoniaque [1], apportant ainsi à la chimie pneumatique un fait nouveau d'une importance fondamentale, et qui se reliait d'une manière assez inattendue à la découverte de Cavendish.

Cependant, pour se consacrer à la Chimie de cet ordre, Berthollet n'en avait pas moins un grand penchant pour les applications de la science. Nous ne parlerons pas de ses recherches sur la teinture, qu'il réunit en deux volumes en 1790, résultat des travaux qu'il avait assumés comme commissaire du gouvernement pour les teintures. Ses recherches sur le blanchiment n'eurent pas seulement une influence considérable sur l'industrie, elles devaient, quarante ans plus tard, par la théorie des substitutions, ouvrir d'une manière bien inattendue une ère nouvelle à la chimie organique. Scheele avait reconnu que l'acide muriatique oxygéné détruit les couleurs végétales; Berthollet utilisa cet agent avec un tel succès, il le proposa si bien, non seulement pour la toile, mais aussi pour la cire, la pâte à papier. que son procédé fut connu, nous dit Cuvier, sous le nom de berthollage. Dans cette direction, il découvrit aussi l'acide muriatique suroxygéné, et nous avons conservé au chlorate de potasse le nom de sel de Berthollet.

Le général en chef de l'armée d'Italie avait connu M. Berthollet en 1796, à l'occasion d'une commission que celui-ci avait reçue du Directoire pour le choix des monuments des arts au prix desquels on avait accordé la paix aux princes de ce pays et il avait pris plaisir à une simplicité de manières qui s'alliait à tant de profondeur dans les idées. Pendant le séjour de quelques mois qu'il fit à Paris après le traité de Campo-Formio, il voulut employer ses loisirs à recevoir de lui des leçons de Chimie. Il lui fit confidence de son expédition en Égypte, et lui demanda, non seulement de l'y accompagner, mais de

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie, t. XXV, p. 233. Foir, notamment, p. 237.

choisir des hommes capables de le seconder par leurs talents et leurs connaissances dans une entreprise où toutes les connaissances pouvaient trouver de l'emploi.»

A la suite de cette mission, il devint pour Napoléon une sorte de savant officiel et son biographe nous rapporte que, si l'on donnait à l'empereur une réponse insuffisante à son gré sur une question d'ordre scientifique, il avait coutume de dire: « Je le demanderai à Berthollet ».

En de telles circonstances, nous dit encore Cuvier [1], un peu d'assiduité l'aurait conduit à une aussi haute fortune qu'aucun des amis du nouveau maître. Ce fut le moment qu'il choisit pour se confiner à la campagne. C'est à Arcueil, où il avait installé un laboratoire, qu'il se consacra à initier à la science quelques jeunes gens d'élite. Il fit paraître (1807-1817) les Mémoires de la Société d'Arcueil [2]. Il mourut le 6 novembre 1822.

Pour tout autre que Berthollet, la mission d'Égypte eût été la fin de sa vie scientifique. Mais le grand savant emportait avec lui des idées fécondes, les grandes choses de la nature qu'il allait avoir sous les yeux, les spectacles de l'art qu'il lui serait donné de contempler, le contact avec l'une des intelligences les plus puissantes de l'humanité, allaient étendre encore les horizons de son esprit, et le mettre de cinquante ans en avance sur la science de son temps.

c (3) Les petits lacs salés placés à l'entrée du désert, et célèbres déjà dans l'antiquité par le natron, ou le carbonate de soude, dont ils sont des mines inépuisables, attirèrent surtout son attention. C'est du muriate de soude, c'est-à-dire du sel ordinaire, qui, en se décomposant sans cesse, fournit continuellement autant de carbonate de soude que l'on vient en enlever; et cependant il ne se trouve à la portée du sel que du carbonate de chaux, de la pierre calcaire, qui, dans les circonstances ordinaires, ne possède point la force propre à

<sup>(1)</sup> Cuvier, Éloges historiques, 3 volumes, t. III, p. 204.

<sup>(2) 3</sup> volumes. Cet Ouvrage est devenu rare.

<sup>(3)</sup> Cuvier, Éloge de Berthollet, p. 206.

opérer cette décomposition, mais qui la prend lorsqu'à une température donnée, l'eau salée filtre au travers de ses pores. La grande quantité relative de la chaux donne donc ici plus d'intensité à son action chimique: l'acide ne demeure pas exclusivement attaché à la base pour laquelle il a le plus d'affinité, à la soude; il se partage entre elle et cette autre base que la nature lui présente en grande masse, la chaux. C'est encore un effet de ce balancement des forces déjà observé dans les solutions du salpètre, un nouveau pas dans cette appréciation des causes bien plus compliquées que l'on ne croyait, qui opèrent dans les phénomènes chimiques. »

Que ce fait ait réellement orienté l'esprit de Berthollet dans une direction nouvelle, que l'explication qui en était donnée soit plus ou moins rigoureuse, toujours-est-il que c'est au retour de la mission d'Égypte qu'il se voua au développement des idées qui en font le père de la Mécanique chimique.

Au commencement du xviiie siècle, Geoffroy l'aîné s'était occupé de cette force aussi importante qu'obscure qui avait été dénommée par Barchusen « affinité » (¹). Nous avons reproduit une Table que Geoffroy (²) avait dressée en 1718 et qui prétendait classer un certain nombre de corps en ordre d'énergie.

Ces idées avaient eu un certain succès. N'expliquaient-elles pas d'une manière en apparence très logique le déplacement des métaux l'un par l'autre? Plus tard, Bergmann les fit siennes, et introduisit dans le langage chimique les termes « affinités électives ». Si, dans l'exemple de Wenzel que nous avons rappelé plus haut, le mercure chasse l'argent de son nitrate, si, à son tour, le bismuth chasse le mercure de la solution mercurique, c'est que, nous dit-on, l'argent, le mercure, le bismuth occupent des degrés différents dans l'échelle qui prétend représenter l'affinité des éléments. Il n'y a, dans cette conception, aucune idée

<sup>(1)</sup> Dans un Ouvrage intitulé *Pyrosopia*, paru en 1698 (Dumas, *Philosophie chimique*, Paris, 1836, p. 360).

<sup>(2)</sup> Table des différents rapports observés en chymie entre différentes substances, par Geoffroy l'aîné (Hist. de l'Acad. royale des sciences, année 1718, p. 202. Paris, 1741).

de partage : c'est d'une manière complète que le mercure chasse l'argent et que le bismuth expulse le mercure.

Il n'est que trop évident que l'on généralisait bien à tort un fait particulier et que le terme prétentieux de Bergmann ne faisait que donner le change pour un certain temps à la pauvreté de la conception. Mais, comme on l'a vu fréquemment depuis, ce mot creux d'affinités électives à ouvrit la porte à d'autres. Pourquoi s'arrêter dans le domaine de l'arbitraire? On parla d'affinités doubles divellentes de quiescentes de Cette seule phraséologie est la condamnation du système.

Ce sera la gloire de Berthollet d'avoir introduit dans la science chimique des idées qui devaient, après bien des efforts, ruiner d'une manière irrémédiable la facile conception de Bergmann. Pour lui, rien n'est absolu dans la notion de l'affinité, et, reprenant la proposition de Geoffroy, nous ne pourrions la faire admettre à Berthollet que sous la forme suivante:

« Toutes les fois que deux substances, qui ont quelque disposition à se joindre l'une à l'autre, se trouvent unies ensemble, s'il en survient une troisième qui, dans les conditions de l'opération, ait plus de rapport avec l'une des deux, elle s'y unit en faisant lâcher prise à l'autre. »

Ces termes « conditions de l'opération » résumeraient toute la philosophie de Berthollet. Tout est relatif dans les manifestatations de l'affinité. Et nous pourrions formuler comme suit les proportions principales de son œuvre :

- 1º L'affinité est régie par les mêmes lois que l'attraction en général. Cependant nous savons que l'action chimique ne s'établit qu'au contact; par conséquent, on peut éliminer la distance.
- 2º Toute substance qui tend à entrer en combinaison agit donc en raison de sa masse et de sa quantité.
- 3º Mais les résultats varient avec la « cohérence des parties » qui entrent dans la composition des corps (lois de Berthollet).

Ces vues, qui devaient trouver de si éclatantes confirmations dans la science moderne, venaient à une époque où elles ne pouvaient être que difficilement appréciées. Leur auteur lui-même devait, on pourrait presque dire infailliblement, verser dans des erreurs qui allaient contribuer pendant longtemps à discréditer son œuvre.

Un historien a dit de Galilée qu'il avait eu le merveilleux pon sens de commencer la science par le commencement. Mais, dans la science chimique, pour se conformer à cette discipline, il faut avoir le courage de n'envisager souvent un problème que sous une phase, en réservant pour l'avenir une solution d'ensemble.

L'un des exemples les plus marquants de cette simplification nous fut donné à l'époque de la révolution de Lavoisier. Nous avons pu remarquer que les chimistes du xviiie siècle prétendaient souvent résoudre en même temps, et les phénomènes chimiques, et les phénomènes calorifiques qui les accompagnent. Lavoisier ne réussit pas à extirper de la science le dernier des éléments d'Aristote, le feu; mais, au moins, il contribua puissamment à l'affranchir de la complication don? Stahl avait pétri la Chimie du xviiie siècle. Pour nous, nous nous sommes habitués à considérer à part les phénomènes chimiques. Nous avons bien fait de très grands efforts pour relier ceux-ci aux phénomènes calorimétriques, mais tous ces efforts ne sont venus qu'après, et n'ont pas empêché les réactions chimiques de pouvoir être interprétées isolément, libres provisoirement des entraves de la calorimétrie. Cette discipline, arbitraire peut-être, mais assurément sage, a permis à Lavoisier et à ses continuateurs de commencer la Chimie par le commencement.

Les prédécesseurs de Berthollet nous avaient donné un autre exemple de cet esprit de simplification. Dès longtemps, les chimistes s'étaient habitués à voir une différence essentielle entre par exemple l'attaque de l'argent par l'acide nitrique et la simple solution du nitrate d'argent dans l'eau (1). Distinction, arbitraire peut-ètre, mais encore une fois utile au développement de la science.

Berthollet n'hésite pas à la rejeter. « Ce n'est, dit-il, que par

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les anciens n'introduisaient ils pas la même différence entre les deux termes solution (1 dissolution?

l'action chimique que l'eau produit la dissolution (1). Si un liquide mouille un solide, il voit là un commencement de combinaison. Au contraire, entre un liquide et un solide, l'affinité est nulle si l'un ne mouille pas l'autre : dans ce cas, l'affinité du solide pour le liquide est moindre que l'affinité mutuelle des parties de ce dernier. Il n'a pas été suivi sur ce terrain : la distinction entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques de la dissolution a persisté.

Faut-il faire un grief à Berthollet de ne pas l'avoir admise? L'our répondre à cette question, il suffira de faire valoir que la notion simpliste, dans laquelle le grand chimiste englobait l'action chimique et l'action physique, est parfaitement d'accord avec les trois principes que nous avons donnés plus haut. Une œuvre comme la sienne, d'une si remarquable unité, ne doit pas se juger dans ses détails, mais dans son ensemble. Nous allons chercher à compléter cet ensemble.

La notion de masse chimique joue dans la philosophie de Berthollet un rôle fondamental, mais nous paraît différer sensiblement de celle que nous avons acquise depuis. Il sera intéressant de rechercher cette différence.

La détermination des proportions d'une substance, qui peut être mise en action ou qui se trouve dans une combinaison, est donc le fondement de toutes les recherches chimiques; le but de toutes les méthodes, de tous les procédés est d'y parvenir, et ce but doit toujours être présent à l'attention des chimistes.

Cette phrase, sous la plume de celui qu'on a représenté comme l'adversaire des proportions chimiques, méritait d'abord d'être rappelée.

Tous les acides produisent un même résultat, exercent une force égale en neutralisant les alcalis, mais on observe qu'ils ne possèdent pas tous la même puissance, si l'on établit la comparaison sur leur quantité; il faut plus ou moins de chaque espèce pour produire le même effet; c'est en cela que diffère l'énergie de leur affinité (2).

<sup>1</sup> Statique chimique, p. 77.

<sup>(2)</sup> Berthollet, Statique chimique, t. I, p. 71. Paris, 1803; 2 volumes.

On peut donc dire que l'affinité des différents acides pour une même base alcaline est en raison inverse de la quantité pondérale de chacun d'eux qui est nécessaire pour la neutralisation avec une quantité égale de la même base alcaline: mais en proportionnant les quantités à l'affinité, on produit le même effet; de sorte que la force que l'on met en faction dépend de l'affinité et de la quantité, et que l'une peut suppléer à l'autre.

J'ai désigné sous le nom de masse chimique cette faculté de produire une saturation, cette puissance qui se compose de la quantité pondérale d'un acide et de son affinité; selon cette définition, les masses qui sont mises en action sont proportionnelles à la saturation qu'elles peuvent produire dans la substance avec laquelle elles se combinent.

» Un acide est donc d'autant plus puissant, qu'à poids égal, il peut saturer une plus grande quantité d'alcali (1). »

En prenant ces citations au pied de la lettre, il semblerait que Berthollet ait simplement considéré les nombres proportionnels comme donnant la mesure de l'affinité. Et pour appuyer cette interprétation délicate, signalons encore une phrase extraite d'un passage caractéristique de son œuvre, et que nous rappellerons plus loin dans son entier :

Lors donc que deux acides agissent sur un alcali, il s'établit un équilibre de sa saturation qui est le produit de la quantité de chacun des deux acides et de la capacité relative de saturation (2).

Berthollet n'aurait pas méconnu les nombres proportionnels; il les aurait mal connus. D'une part, il leur accorde une importance injustifiable sur le terrain des équilibres chimiques; d'autre part, comme nous le verrons plus loin, il leur dénie leur réelle importance philosophique dans les questions de stochiométrie.

Cette erreur était presque inévitable, Lavoisier n'avait rien fait dans cet ordre d'idées et l'importance des problèmes qu'il

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 71.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 79.

avait eu à résoudre avait relégué au second plan toutes les questions de proportions qui ne devaient réellement prendre leur essor que par l'œuvre de Dalton. Au moment ou Berthollet concevait sa Statique chimique parue en 1803, les proportions n'existaient que par l'œuvre de Richter et de ses prédécesseurs, c'est-à-dire à l'état embryonnaire. Mais, fait plus curieux, plus tard, alors que les nombres proportionnels avaient pris racine profondément dans la science, Berthollet ne semble pas avoir modifié sa notion de la masse, afin de la mettre en harmonie avec l'œuvre génial de Dalton (1).

Pour Berthollet, le nombre proportionnel donnerait donc la mesure comparative de l'affinité; s'il en est ainsi, il n'est pas étonnant que cette erreur en entraîne une autre.

« Il faut, nous dit-il, distinguer la puissance d'un acide qui se mesure par sa capacité de saturation, de son énergie qui dépend de sa concentration : un liquide homogène tel que l'eau a toujours la même force dissolvante, à égal degré de température; mais un acide peut être étendu par une quantité plus ou moins grande d'eau; et par là la quantité qui peut se trouver dans la sphère d'activité peut être tellement affaiblie, qu'elle ne suffise point pour vaincre la force de cohésion que le même acide plus concentré pourrait surmonter, c'est ordinairement dans ce sens qu'on appelle un acide fort ou faible (²).

Encore une fois, Berthollet n'a pas été suivi sur ce terrain, et nous pouvons nous rallier à cette proposition que, dans une solution, « l'acidité diminue à mesure que l'alculi augmente (3) ». Pour nous, dans ces conditions, ce n'est pas l'acidité, mais seule la quantité d'acide qui diminue.

Et ainsi, on met le doigt sur la différence essentielle existant entre la conception de Berthollet et la nôtre. Pour nous, dans tous les cas que nous pourrions qualifier de normaux, l'action

<sup>(1)</sup> Berthollet publia dans les Mémoires de l'Institut trois suites de Recherches sur les lois de l'affinité. Les deux premières parues avant la Statique y furent résumées. La troisième fut lue le 10 mars 1806 (Mém. de l'Inst., t. III).

<sup>(2)</sup> Statique chimique, t. I, p. 72.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 62.

chimique se manifeste avant tout suivant les lois de poids; les questions d'équilibre ne viennent qu'en ordre subsidiaire. Berthollet, au contraire, a adopté une conception mécanique de l'affinité. En assimilant l'affinité à la gravitation, il en arrive tout naturellement à concevoir, comme il vient de nous le dire, la différence entre un acide fort et un acide faible. Et. devant les déductions pleines de logique de ce haut concept, les considérations de proportions chimiques s'effacent fatalement.

Mais cherchons à faire encore quelques pas.

Plusieurs (1) chimistes, frappés de ces termes fixes auxquels sont limitées quelques oxydations, supposent qu'il y a toujours des degrés déterminés auxquels la combinaison de l'oxygène est assujettie; ils prètent à la nature une balance, qui, soumise à ses décrets, détermine les proportions de combinaisons, sans donner aucune attention aux circonstances dans lesquelles on peut trouver les causes qui limitent l'action des substances qui tendent à se combiner, et dont il importe à la théorie d'évaluer l'influence.

Un chimiste, dont les opinions sont d'un grand poids, Proust, a surtout cherché à établir cette doctrine, en l'appuyant de plusieurs faits nouveaux et intéressants : comme les explications que je présente sont fondées sur une hypothèse différente, il me paraît convenable d'exposer son opinion en ses propres termes :

Ces proportions toujours invariables, ces attributs constants qui caractérisent les vrais composés de l'art, ou ceux » de la nature, en un mot, ce pondus naturæ, si bien vu de » Staahl: tout cela, dis-je, n'est pas plus au pouvoir du chimiste + que la loi d'élection qui préside à toutes les combinaisons. »

Proust applique donc aux oxydes un principe qu'il regarde comme général : il admet l'affinité des substances comme élective, et il regarde les proportions qui forment chaque combinaison, comme fixées par une loi invariable. Je ne reviendrai pas sur les discussions dans lesquelles je suis entré relativement aux autres combinaisons : mais il faut constater que les

<sup>(1</sup> Statique chimique, t. H, p. 368, Paris, 1863; 2 volumes.

conséquences que j'ai tirées de l'action chimique des autres substances peuvent recevoir des propriétés des oxydes une nouvelle confirmation et acquérir par là plus de généralité.

Je dois donc faire voir que les proportions de l'oxygène dans les oxides dépendent des mêmes conditions que celles qui entrent dans les autres combinaisons; que ces proportions peuvent varier progressivement depuis le terme où la combinaison devient possible, jusqu'à celui où elle atteint le dernier degré, et que lorsque cet effet n'a pas lieu, ce n'est que parce que les conditions que j'ai indiquées deviennent un obstacle à cette action progressive. »

Il est curieux de voir comment Proust établit un lien entre une conception fausse. l'affinité élective, et un fait, la constance de proportions. Entre une vérité et une erreur, le fien ne peut être qu'artificiel. Mais il est plus curieux encore de voir comment Berthollet renverse le raisonnement de Proust : la constance n'est pas admissible, puisque la notion d'affinité élective doit être rejetée. Les deux adversaires avaient chacun autant raison que tort; leur exemple a montré une fois de plus qu'on ne résout pas avec des théories les problèmes de faits, quelque fécondes que puissent paraître les idées a priori, quelque séduisantes qu'elles soient.

D'ailleurs Berthollet ne nie pas, d'une manière absolue, la constance des proportions. Il se serait fait tort à lui-même. Nous avons vu, lorsque nous avons analysé l'œuvre de Bergmann, que, déjà à cette époque, il eût été impossible de proférer une semblable dénégation. Mais Berthollet considère la coustance de composition comme un accident : si le sulfate de baryum contient toujours autant d'acide que de base, c'est que c'est sous cette forme qu'il est insoluble.

« La combinaison d'un acide avec une base acquiert une force de cohésion plus ou moins grande. Cette force de cohésion qui survient dans une combinaison est ordinairement la plus grande au terme de la neutralisation; mais quelquefois elle se trouve à un autre degré de saturation (1).

<sup>(1)</sup> Statique chimique, t. I, p. 72.

L'acide sulfureux a des proportions fixes, et par conséquent une constitution déterminée; du moins, on peut regarder comme douteuses et peu considérables les différences qu'on y a observées: mais l'acide phosphoreux n'a qu'un terme de combinaison que l'on puisse regarder comme constant, celui où il se trouve immédiatement quand il est formé par l'intervention du gaz azote; comme sa constitution diffère peu de celle de l'acide phosphorique, et qu'il n'y a point d'intervalle sensible qui les distingue, il me paraît probable que l'acide phosphoreux per parvenir, par une oxygénation graduée, à l'état d'acide phosphorique (1).

La combinaison d'azote et d'oxygène qui forme l'acide nitrique, étant due à deux substances qui ont à peu près la même pesanteur spécifique, et la même disposition à l'élasticité, et qui n'exercent pas une action réciproque très énergique, est sujette à recevoir des proportions différentes, d'où résultent plusieurs combinaisons distinctes, qui ont elles-mêmes la propriété de se dissoudre, ou de former d'autres combinaisons mixtes (²). »

Nous voyons apparaître là l'influence de ces considérations sur la « cohérence des parties » que nous avons signalées dans les trois principes, et qui portaient en elles toute la fécondité des idées de Berthollet.

Le passage suivant nous paraît résumer le mieux ses idées :

" Lorsqu'un (3) sel neutre est dissous et qu'on ajoute un acide à sa dissolution, ou lorsqu'on opère sa dissolution par le moyen d'un acide, celui-ci entre en concurrence avec l'acide combiné, l'un et l'autre agissent sur la base alcaline, chacun en raison de sa masse, comme si la combinaison n'eût pas existé. Ils parviennent au même degré de saturation; de sorte que la saturation commune est égale à celle qu'on aurait obtenue, si l'on eût employé une quantité d'un seul acide qui eût égalé par sa capacité de saturation les deux qui sont mis en action.

<sup>(1)</sup> Statique chimique, t. II, p. 129

<sup>(2)</sup> Ibid., t. II, p. 135.

<sup>(3)</sup> Ibid., t. I, p. 75.

On ne peut donc pas dire, si toutes les circonstances restent égales, qu'un acide en chasse un autre de la base avec laquelle il était combiné; mais il partage l'action qui était exercée sur la base pour produire la saturation en raison des masses employées: le premier qui était en combinaison perd de son union avec la base, autant que le second en acquiert, et par cette perte, il recouvre de son énergie pour agir sur d'autres substances en raison de l'acidité qu'il conserve.

» Ce sont là les conséquences qui se déduisent immédiatement des propriétés de l'affinité, mais on a établi une théorie différente; on a regardé l'affinité d'un acide pour une base comme élective, c'est-à-dire qu'on lui a attribué la propriété d'éliminer entièrement un acide d'une combinaison pour le substituer à sa place, et l'on a construit des tables d'affinités sur cette puissance comparative.

Cependant, si l'on considère qu'un acide exerce une action puissante sur une combinais on neutre, qu'à part un petit nombre d'exceptions, il dissout toutes les combinaisons neutres malgré la résistance de leur cohésion, et que son action est d'autant plus puissante qu'il est plus concentré; on doit reconnaître qu'il exerce son action chimique sur la combinaison, que, par conséquent, cette action doit être proportionnelle à son affinité ou à sa capacité de saturation et à sa quantité. L'eau elle-même exerce sur action chimique; ce n'est que par cette force qu'elle produit la dissolution d'une combinaison neutre, et si elle ne change pas son état de saturation, ce n'est que parce que toute son action n'équivaut pas à la tendance mutuelle qui reste aux deux éléments de la combinaison; mais si celle-ci n'est due qu'à une faible affinité, l'eau suffit pour déterminer un autre état de saturation.

J'ai fait voir, par des expériences directes, que les combinaisons qui étaient considérées comme produites par les affinités électives auxquelles on attribuait le plus de supériorité, cédaient à d'autres que l'on regardait comme inférieures, pourvu qu'on affaiblit les circonstances qui tendaient à maintenir les premières.

» On a donc confondu les effets qui étaient dus à la force de

cohésion ou à l'élasticité qui produisent les séparations des combinaisons, avec l'affinité mutuelle par laquelle leurs propriétés acides et alcalines se saturent et parviennent à l'état neutre.

» Considérons dans l'action d'un acide sur une combinaison neutre, les effets de la force de cohésion qui résulte de l'action réciproque des éléments de cette combinaison, soit qu'elle existe avant l'intervention d'un acide, soit qu'elle en devienne une conséquence.

La disposition à la solidité qui apparcient à des proportions déterminées d'acide et d'alcali, et l'insolubilité qui en provient, sont quelquefois si grandes, que cette combinaison se forme et se sépare en entier, quoiqu'il y ait un grand excès d'acide; aussi lorsqu'on mèle une dissolution de baryte avec l'acide sulfurique, toute la baryte se sépare et se précipite en sulfaie, l'action que le liquide exerce sur la combinaison qui vient de se former ne peut surmonter la résistance que présente son insolubilité, et cet effet est indépendant de la différence des acides, puisque l'acide sulfurique lui-même n'aurait plus d'action sur ce précipité, à moins qu'il ne fût dans un érat de concentration auquel les autres acides ne peuvent être réduits.

Mais si l'insolubilité n'est pas aussi considérable, elle pourra être surmontée par un excès d'acide plus ou moins grand, selon le degré de l'insolubilité; ainsi l'acide oxalique ne précipite en oxalate de chaux qu'une partie de la chaux qui forme une combinaison neutre avec un autre acide : dès que l'acide de la combinaison a acquis une certaine énergie par la diminution de la base, il contre-balance l'effort de l'insolubilité, et l'oxalate de chaux cesse de se séparer; l'insolubilité du phosphate ou du sulfite de chaux est encore surmontée beaucoup plus facilement; une faible acidité suffit pour en faire disparaître l'effet.

Lors donc que deux acides agissent sur un alcali, il s'établit un équilibre de saturation qui est le produit de la quantité de chacun des deux acides et de la capacité relative de saturation: mais lorsqu'il se forme une combinaison qui se précipite, il s'établit deux composés qui exercent des forces opposées; l'un est formé de la combinaison insoluble, et l'autre l'est de la combinaison qui reste liquide, et qui se trouve avec un excès d'acide : celui-ci épuise son action dissolvante sur la substance insoluble, les résultats dépendent de l'insolubilité comparée à l'énergie de l'acide; mais comme l'action des acides est proportionnelle à leur quantité, en augmentant la quantité ac l'acide qui est opposé à l'insolubilité, on peut diminuer celle du précipité ou le faire disparaître, à moins que la force de cohésion ne soit trop grande pour céder à celle qui tend à la détruire.

Nous nous sommes efforcés de résumer, en nous appuyant sur des textes, la philosophie de Berthollet. Ces idées portaient en elles une erreur fatale et une vérité féconde.

Lorsque ses contradicteurs venaient prétendre que 100 de mercure fixent au moins 4 d'oxygène, qu'en dessous de cette proportion, l'oxydation du métal ne fournissait qu'un mélange d'oxyde et de métal, on conçoit que Berthollet ait protesté; il protestait au nom de principes. Il envisageait la combinaison comme nous nous représentons un phénomène d'équilibre; nous savons que celui-ci est essentiellement continu, que les variations d'une tension de dissociation ne sont pas moins continues que celles de la température d'un milieu. Berthollet a eu le pressentiment d'une conception qui ne devait naître qu'un demi-siècle plus tard.

Mais comment concilier cette idée de continuité avec les faits mis en lumière par Bergmann, Wenzel, Ptichter et tant d'autres. Rien ne paraissait plus contraire aux idées du grand chimiste français que de prétendre que, non seulement 100 de mercure fixaient 4 d'oxygène, mais que, au delà, il n'y avait aucun intermédiaire entre 4 et 8?

Une discussion entre les défenseurs de la chimie expérimentale et Berthollet était inévitable. C'est Proust (1) qui a cu

<sup>(</sup>¹) Proust (Joseph-Louis), 1755-1826. Né à Angers, élève de Rouelle; pharmacien à la Salpétrière, puis professeur dans diverses universités d'Espagne, finalement à Madrid en 1791, où le roi le dota d'une splendide installation. La guerre (Murat à Madrid, 1808) détruisit son laboratoire, tandis qu'il était en France; il raconte lui-même qu'il en fut réduit à vendre les échantillons de minéraux qu'il avait emportés avec lui. Pour lui venir en aide, l'Académie des Sciences l'élut membre, bien qu'il n'habitât pas Paris.

la gloire de se mesurer avec lui. Mais il faut bien reconnaître qu'il avait beau jeu. Continuateur d'une science qui, pour être à peu près anonyme, n'en était pas moins glorieuse, bénéficiant des forces accumulées par un siècle d'expérimentation, il ne devait pas lui être difficile d'avoir raison d'un adversaire qui venait avec des idées toutes nouvelles et qui les défendait seul. La victoire devait lui être d'autant plus aisée qu'il attaquait son adversaire de son côté vulnérable, sans prendre garde à tout ce que, d'autre part, ses idées recélaient de vérité et de force (¹).

Deux fois, dans l'histoire de la Chimie en France au xix<sup>e</sup> siècle, il s'est produit entre des expérimentateurs de marque des discussions qui ont captivé l'attention du monde savant; et les deux fois, la victoire, une victoire complète, est restée au talent contre le génie. Wurtz a eu raison de II. Sainte-Claire Deville dans les attaques que celui-ci portait à tort contre la règle d'Ampère et Avogadro. Proust devait couper les ailes aux idées de Berthollet; la postérité l'en remercia en donnant son nom à la loi des proportions définies; elles allaient mettre cinquante ans à repousser.

Quelles vicissitudes les idées de Berthollet subirent-elles, pourquoi ne parvinrent-elles pas à s'imposer au monde savant, pourquoi leurs déductions les plus élevées et les plus fécondes

<sup>(</sup>¹) La discussion entre Proust et Berthollet dura de 1799 à 1806; il ne ne nous paraît pas bien utile d'en donner l'analyse puisqu'elle porte sur un point qui est universellement accepté aujourd'hui. Citons pour exemple que Berthollet, traitant le mercure par l'acide nitrique, avait cru obtenir toute une série d'oxydes; ceux-ci, d'après lui, ne donnaient cependant naissance qu'à deux chlorures, à cause de l'insolubilité du calomel. Proust démontre que les deux chlorures se font aussi par voie sèche, et que pareillement il n'existe que deux oxydes. On voit qu'il se montre là expérimentateur excellent. Mais son habileté était-elle supérieure à celle de ses devanciers Wenzel, Bergmann et autres ? C'est un point que nous n'avons pas étudié; il ne manquerait ceρendant pas d'intérêt si l'on prétendait réellement attribuer aux lois de poids le nom des chimistes qui ont le plus fait pour elles. Bappelons que Berzélins nous dit de Wenzel que ses résultats numériques ont, pour la plupart, été confirmés par les meilleures analyses taites depuis.

furent-elles précisément méconnues? ce sont ces points qu'il nous reste à examiner succinciement.

Si j'ai prouvé (¹) que les précipités que d'autres substances peuvent produire dans une combinaison sont principalement l'effet d'une différence de solubilité, et que ceux qui se forment dans le mélange de deux combinaisons neutres sont uniquement l'effet de cette cause (et je crois en avoir donné des preuves qu'il ne sera pas facile de réfuter), il est manifeste que toutes les graduations d'affinité et que toutes les tables d'affinités par lesquelles on les a représentées, d'après les précipitations, sont destituées de fondement, et qu'il faut avoir recours à une autre méthode. »

Il nous paraît difficile de trouver dans cette citation, même corroborée par les autres extraits que nous avons donnés dans ce paragraphe, une idée bien nette de la loi à laquelle Berthollet a attaché son nom. Ce n'est peut-être pas sans raison que Cuvier nous signale la « Statique » comme un « ouvrage si capital, mais en même temps si abstrait ».

Dumas nous rapporte qu'au temps de sa jeunesse il la lisait, la relisait encore, prenant des notes, commentant, paraphrasant, sans toujours arriver à une compréhension aussi claire qu'il l'aurait voulu (²). Rien que de très naturel d'ailleurs dans le cas de Dumas : on ne comprend plus l'erreur lorsqu'elle est avérée. Il lisait Berthollet à une époque où il n'était plus permis de le suivre dans ses écarts, mais qui n'était pas mûre pour apprécier la grandeur de son œuvre.

La loi de Berthollet en est le couronnement; mais elle-même entraîne des conséquences d'ordre philosophique qui n'ont pas toujours été admises. Examinons-les successivement.

Deux sels mis en contact manifestent la double décomposition lorsque, dans les conditions de l'expérience, leur mélange est susceptible de donner naissance soit à un nouveau sel qui se précipite, soit à un nouveau sel qui se volatilise. Cette loi

 $<sup>^{1}(</sup>Recherches sur les lois de l'affinité, <math display="inline">3^{o}$  Mémoire (Mém. de l'Institut t. III, p. 260 .

<sup>(2)</sup> Philosophie chimique, Paris, 1836, p. 379.

est applicable à l'action des bases et des acides sur les sels.

D'après cela, les seules propriétés physiques des corps assurent le caractère d'une réaction, tant par voie sèche que par voie humide. Voilà toutes les élucubrations sur l'affinité remplacées par un fait brutal. Le sulfate de chaux et le carbonate d'ammoniaque font la double décomposition à froid en présence de l'eau; à chaud au contraire, grâce à la volatilité du carbonate d'ammoniaque, c'est la réaction inverse qui se manifeste. Et ainsi une multitude de réactions, en apparence contradictoires, s'expliquent de la manière la plus simple.

Cette loi a sa source dans une notion plus générale, l'équilibre, où Berthollet a vu l'origine de tous les déplacements et de toutes les doubles décompositions. Le seul rapprochement qu'il introduit dans la science entre l'énergie chimique et la gravitation suffirait à faire apprécier l'importance qu'il lui attribue.

Pour nous rendre compte de cette idée fondamentale, prètons à Berthollet une notion exacte des proportions chimiques et supposons que c'est sur elle qu'il greffe sa notion de la masse chimique.

Soit la solution d'un sel AM; introduisons-y une certaine quantité d'un acide B, que nous choisirons tel qu'aucune des conditions requises pour le déplacement de A ne se trouve réalisée. Nous aurions bien tort de croire qu'aucun phénomène chimique ne se manifeste. Le nouvel acide va décomposer une fraction du sel préexistant; nous avons vu que si nous atteignons la proportion de ce que nous appelons un équivalent de l'acide B pour un équivalent de l'acide A, ces deux acides se partageront également la base.

Pour Berthollet, ce que nous appelons l'équivalent de chaque acide indiquera les poids qui se font équilibre en présence d'une même base. AM + B donneront

$$\frac{AM}{2} \frac{BM}{2} \frac{A}{2} \frac{B}{2}$$
.

Mais, intervienne la volatilité ou l'insolubilité de l'un quel-

conque des produits de cet échange. l'équilibre sera rompu et la décomposition deviendra complète.

Mélangeons une solution de nitrate de potasse et une solution de sulfate de magnésie. Bien qu'aucun phénomène apparent ne se produise, la solution mélangée contient les quatre sels possibles.

Mais au lieu de nitrate de potasse, prenons du nitrate de baryum. Virtuellement, la décomposition se fera comme dans le cas précédent, mais l'équilibre est rompu par la formation du sulfate de baryum qui, à cause de son insolubilité, est éliminé du système au fur et à mesure de sa formation, et il ne reste bientôt plus que du nitrate de magnésie en solution.

Telle était, dans ses grandes lignes, la conception de Berthollet (1). L'affinité est sous la dépendance des conditions physiques; pour mieux dire, il n'y a plus d'affinité; un autre que Berthollet, un peu plus tranchant dans son langage, aurait proposé de rayer ce mot du vocabulaire chimique.

<sup>(\*)</sup> Le résumé que nous avons donné des idées de Berthollet n'est pas conforme à l'opinion que s'en était faite son élève Gay-Lussac. Voici comment il s'exprime (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXX, 1839, p. 428):

<sup>«</sup> Suivant Berthollet, dans l'action du sulfate de soude sur le nitrate de chaux, il y a double décomposition parce que le sulfate de soude est le plus cohérent des quatre sels que l'on peut concevoir après le mélange dans la dissolution préalablement à toute précipitation. Berthollet concoit bien que, bien que le sulfate de chaux n'existe pas encore, la cohésion qu'il doit prendre en détermine la formation ainsi que la séparation. »

Cela ne nous semble pas exact. Berthollet admet qu'un acide mis en présence d'un sel s'empare d'une partie de la base de celui-ci. Il l'exprime formellement. Cependant, nous n'avons pu trouver dans la « Statique chimique » que son auteur ait formulé le même principe concernant le mélange des sels. Malgré cela, on lui attribue généralement à la suite de Dumas (Lecont de philosophie chimique, Paris, 1836, p. 389) l'opinion que nous avons adoptée, à savoir qu'un mélange de nitrate de potasse et de sulfate de magnésie en solution contient du nitrate de potasse, du aitrate de magnésie, du sulfate de potasse et du sulfate de magnésie. Il nous paraît difficile d'admettre que Berthollet réprouve à l'égard de l'action des sels les uns sur les autres le principe de partage qu'il invoque au sujet de l'action des acides ou des bases sur les mêmes combinaisons. De plus, il ne faut pas oublier qu'il assimile la dissolution à la combinaison chimique.

Quant aux lois de Berthollet, nous n'avons pas trouvé qu'elles aient été exprimées par lui en une formule concrète. Les idées qui leur servent de base ont été disséminées dans ses Mémoires et dans sa « Statique chimique ». Il serait intéressant de rechercher comment elles se sont fait jour peu à peu dans l'enseignement de la chimie au xixe siècle.

Ni le Traité de Thénard (1813), qui eut tant d'éditions successives, ni la « Chimie appliquée aux Arts » de J.-B. Dumas (1828-1843), ni le Traité de Berzélius qui fut peut-être le plus répandu de la première moitié de xixe siècle, ne les mentionnent. Et Dumas lui-même, dans le livre séduisant où il traça l'histoire de nos théories chimiques, nous fait peut-être pressentir la cause de cet ostracisme. Tani que Berthollet se borne à constater l'influence de l'insolubilité et de la volatilité dans les phénomênes chimiques, il voit dans ses idées « une des lois les plus sûres et les plus fécondes ». Mais là s'arrête son adhésion, et il prononce même à l'endroit de ces principes le qualificatif « empirique » (1); il réprouve l'idée philosophique qui s'y rattache si directement. Lorsque, nous dit-il, nous introduisons de l'acide borique dans une solution de sulfate de soude, nous ne constatons pas, au moven du tournesol, que de l'acide sulfurique soit mis en liberté. D'aucuns trouveront peut-être l'objection de Dumas un peu puérile; le fait est que nos théories modernes ont augmenté considérablement l'importance des partages, si pas toujours réels au moins virtuels, qui interviennent dans les solutions.

Et si nos conceptions se sont ainsi élargies, c'est grâce surtout au continuateur direct de Berthollet, Henri Sainte-Claire Deville. En donnant par la dissociation l'exemple le plus caractéristique et l'un des plus féconds de l'action de masse, ce grand chimiste a amené la réalisation du plan de Berthollet. Il est curieux de constater que c'est dans l'école de Deville que nous voyons les premiers traités élémentaires mettre en relief les lois de Berthollet.

Celles-ci, « vraie baguette magique », qui donne immédiate-

A. Philosophic chimique, Paris, 1836, p. 387.

.

ment l'explication de toutes les réactions utilisées par la chimie analytique, n'étonnent pas moins par leur simplicité que par leur généralité; il était impossible qu'elles fussent simplement empiriques.

Berthollet avait eu beau méconnaître la distinction entre l'action chimique et l'action physique, introduire en la matière une confusion peut-être prématurée, peut-être fausse, il avait eu beau ne se soucier des nombres proportionnels que pour fixer par eux une mesure illusoire de l'affinité, confondre par là la force d'un acide avec sa quantité, renier une des lois que les expériences les plus rigoureuses n'ont pu trouver en défaut; toutes ces erreurs ne l'ont pas empêché d'être le fondateur de la Mécanique chimique. S'il a donné de la masse une notion inexacte, il n'en a pas moins introduit dans la science cette idée féconde. Boyle avait créé de même la notion moderne d'élément; mais chez lui elle est isolée. Berthollet a concu tout un ensemble; les lois qu'il a formulées ont bien pu, à certains moments, être considérées comme purement empiriques, mais tous les chimistes y ont vu l'une des expressions les plus fécondes de la pensée.

## CHAPITRE VII.

PÉRIODE DE DAVY; LES LOIS DOCTRINALES.

Les lois de poids sont fondées, mais il manque à la Chimie plusieurs faits d'importance fondamentale, que Davy va se charger de découvrir. Gay-Lussac nous fera connaître les lois des combinais2ns gazeuses; d'autres lois accessoires vont voir le jour. Avec ces éléments, Berzélius entreprendra l'édification d'un système qui est encore le nôtre dans ses grandes lignes.

Suivent les dates de naissance et de mort de ces trois grands chimistes :

H. Davy	1778-1829
JL. GAY-LUSSAC	1778-1850
JJ. Berzélius	1779-1848

## I. - Les Hommes.

Humphrede Davy est né à Penzance, sur la côte d'azur anglaise. Son père était sculpteur sur bois, mais exerçait son métier plutôt en amateur. Un climat favorisé, une belle nature dont la poésie s'augmentait de romantiques souvenirs, un milieu familial éclairé bien que de condition modeste, devaient contribuer au développement harmonique de toutes ses facultés, et préparer à cet enfant gâté de la fortune une carrière exceptionnellement brillante.

On l'envoie à l'école, mais l'instituteur est tellement stupéfait de ses progrès qu'il engage son père à le mettre dans une institution meilleure. Pendant toute sa jeunesse, il conserve cette auréole de prodige. A 8 ans, ayant recueilli les contes populaires du district, il réunit ses compagnons de jeu sur la place publique pour les leur narrer. « Leurs applaudissements, dit-il lui-même, compensaient les punitions qui m'étaient infligées pour ma paresse ».

Un peu plus tard, il fit des vers, et on le voyait déjà se créant un nom dans les lettres, lorsqu'un rellier de la ville, Robert Dunkin, qui s'amusait à construire des machines et à confectionner des piles, s'attacha sa collaboration.

A la mort de son père, en 1794, il fut mis en apprentissage chez Borlase, chirurgien à Penzance. C'est là que le vit accidentellement Davies Gilbert, qui jouait un rôle important dans la science officielle anglaise. Il prit intérêt à ce jeune homme d'une intelligence si vive, et déjà passionné de recherche.

La veuve Davy tenait une pension de famille dans ce pays renommé pour la douceur de son climat. Gregory Watt, le fils de James Watt, et les Wedgwood, qui y étaient venus passer l'hiver, furent pour le jeune homme des connaissances précieuses.

Cependant Gilbert avait accompagné Beddoes et Hailstone dans un voyage géologique en Cornouailles. Ce furent de nouvelles relations pour Davy, qui bientôt (2 octobre 1798) fui désigné comme chef du laboratoire à la «Pneumatic Institution " fondée à Bristol par Beddoes.

Dans cette institution, créée pour l'étude de l'action physiologique des gaz, il n'hésita pas à se prendre lui-même comme champ d'expériences. Cela ne fut pas sans altérer gravement sa santé, mais ses observations sur le « gaz hilarant » eurent un grand retentissement. Il y fit la connaissance de Coleridge, Southey, du comte de Durham, qui avaient été en traitement à l'institut.

En 1799. Rumford avait fondé la « Royal Institution » (1), laquelle, déviée de sa direction première, devenait un établissement de science pure. Davy y était appelé en 1801 comme professeur assistant de chimie, directeur du laboratoire et assistant-éditeur du journal, aux appointements de 100 livres. Ses appointements étaient bientôt triplés, et on lui octroyait la faculté de poursuivre ses recherches scientifiques.

Un succès sans précédent attendait à Londres ce professeur

<sup>(1)</sup> Dumas, *Elogo académique*, Paris, 1885, t. 11, p. 223.

de 22 ans. « Il est difficile de se représenter l'enthousiasme que provoquaient ses leçons. Les hommes les plus haut placés par la naissance et le talent, dans les sciences et dans la littérature, les théoriciens et les praticiens, les élégants et les bas-bleus, les jeunes et les vieux, tous s'écrasaient littéralement à ces conférences (¹). »

Les découvertes scientifiques ne sont pas ce qui assure ces succès mondains. Ils arrivaient à Davy avant qu'il n'ait acquis les titres qui devaient faire passer son nom à la postérité. Cependant le sujet favori de ses cours, le galvanisme, captivait alors l'opinion. Davy s'en était occupé tout jeune; sa situation professorale s'étant affirmée, il devait y revenir avec passion, découvrir le potassium et le sodium, se voir désigné en 1807 par l'Institut de France premier lauréat d'un prix fondé par Napoléon pour des meilleures expériences sur le galvanisme. De cette époque aussi, et non sans haison avec les précédentes, datent les recherches de Davy sur la nature élémentaire du chlore.

Le 11 avril 1812, Davy épousait une veuve de son âge. Mrs Aprecce. Sa grande fortune, sa situation mondaine exceptionnelle, peut-être même un peu son caractère qui ne semble pas avoir toujours été exempt de hauteur, font dire à l'un de ses biographes que Davy, grisé pas ses succès et désirant les étendre, « ne regardait plus la distinction patricienne avec la même indifférence philosophique ».

La carrière scientifique active de Davy s'arrête à peu près là. Sa santé chancelante l'obligea à séjourner en Italie de 1813 à 1820, puis il revient en Angleterre pour 7 ans. Cependant, esprit toujours en éveil, il continua à s'occuper de questions d'ordre plus général, où il se manifesta plutôt comme écrivain et penseur. Il retrouva, non sans succès, ses premières inspirations de poète, et consacra un ouvrage à la pêche à la mouche, son sport favori. Il fut amené enfin à s'occuper du blindage des vaisseaux, consulté par l'Amirauté anglaise sur cette question qui se rattachait à ses travaux sur le galvanisme. Mais les expériences malheureuses qu'il fit sur le terrain de l'application ne furent

<sup>[4]</sup> D\* Paris, cité par a Dictionnery of nat. Biogr., art. Davy.

pas sans compromettre sa santé déjà ébranlée. Il qui la l'Angleterre en 1827, et mourut à Genève le 28 mai 1829, mettant la dernière main à son Ouvrage « Consolations in Travel, or the last Days of a Philosopher .

On trouverait peut-être difficilement deux natures plus opposées que Davy et Berzélius. De ces deux frères en la science 11, l'un est tout talent et originalité, le second est tout système. Davy fait de la science comme un grand artiste. Berzélius écrit son œuvre patiemment, page par page, tous les jours de sa longue carrière.

Nous savons peu de choses de sa vie privée : c'est qu'il y a peu à en dire. Il est né à Wäfversunda 21, village de la Suède; son père était instituteur : il deviendra professeur. Il fait des écudes médicales. En 1802, il devient adjoint de médecine, de botanique et de pharmacie; en 1807, professeur de médecine et de pharmacie à Stockholm. En 1815, il est nommé professeur dans un nouvel institut de médecine et de chirurgie en la même ville. En 1818, il occupe le poste de Secrétaire de l'Académie de Stockholm; à partir de 1832, il conserve cette seule situation jusqu'à sa mort. A 57 ans, il se maria; c'est que peut-être, imbu des principes de Dalton, il n'en avait pas eu le temps avant.

Indécise d'abord, la carrière de Berzélius débute par un travail en collaboration avec Hisinger au sujet de l'action du courant galvanique sur les sels: mais il s'occupe bientôt de chimie physiologique, et ce n'est qu'en 1807 qu'il commence ses recherches sur les proportions chimiques, engagé dans cette voic, comme il le dit lui-mème (3), par la lecture des travaux de Richter. Berzélius consacra à ces recherches, qui constituent le meilleur de son œuvre, les plus belles années de sa carrière.

<sup>(</sup>b) My deaz Sir and very honoured Friend in science. Clest parces termes que l'élaite une lettre de Davy à Berzélius Wöhllin, Sousenirs (Ber v. d. chem. Ges., 1875, p. 840).

<sup>(2)</sup> Wöhler, Souvenirs Berichte d. d. chem. Ges., 1879, p. 8 (6).

<sup>(3)</sup> J.-J. De accients, Essai une la Théorie de proportions chimiques, p. 16. Paris, Maquignon, 1819. L'exposé co denv dans ce Volume se trouve reproduit dans les éditions du Traité du même auteur, à la fin de la partie minérale.

Comme travaux fragmentaires, on pourrait citer ceux sur le sélénium, les ferrocyanures, les sulfosels, les composés fluorés, les acides tarcriques, et beaucoup de Mémoires qui, chez un savant méthodique, occupent les moments où il ne lui est pas donné de produire des œuvres vraiment directrices.

Mais, dans la vie et l'œuvre de Berzélius, il y a une action qui lui fait une place à part dans la galerie des grandes chimistes : c'est son influence professorale. Berzélius a été bien plus un grand professeur qu'un grand inventeur. Son influence s'est manifestée d'une manière aussi neuve que féconde par son enseignement pratique et ses écrits didactiques.

Son Traité de Chimie (1), l'un des plus importants de l'histoire de l'enseignement chimique, tant par son étendue que par le succès qu'il obtint par ses traductions dans plusieurs langues, ses « Rapports annuels sur les progrès des sciences physiques et chimiques », publiés de 1821 à 1848 en suédois, en allemand, partie en français (2), en le forçant à un travail de bureau considérable, firent de Berzelius, aux yeux du plus grand nombre, le chimiste le plus influent d'Europe pendant la première moitié du xix<sup>e</sup> siècle.

<sup>(1)</sup> Nous constatons le succès du livre de Berzélius sans chercher à le motiver. En réalité, au point de vue de la clarté et de la méthode, nous ne le voyons guère en progrès sur le Traité de Thénard (1813). Par exemple, la dernière édition française de Berzélius (Paris, Didot, 1845) ne met jamais une réaction en équation; c'est à peine si de loin en loin on danne la formule de quelque rare combinaison privilégiée; encore la manière de formuler diffère-t-elle sensiblement de la nôtre. Le Traité de Chimie appliquée aux Arts de J.-B. Dumas (1828), que nous préférons, souffre des mêmes imperfections. Il semble que nous isommes redevables de notre méthode actuelle d'enseignement, principalement à des Traités français parus entre 1850 et 1860. L'influence de H. Sainte-Claire Deville n'y est peut-être pas étrangère.

<sup>(2)</sup> I a traduction allemande a été confiée pour les troispremières années à Gmelin, dans la suite à Wöhler. La traduction française a été faite à partir de 1840 sur l'édition suédoise par Plantamour. Plantamour est un savant genevois, élève de Berzélius. Le Congrès de Nomenclature chimique qui s'est tenu à Genève, en 1892, lui rendit visite dans sa propriété, au bord du Lac. Il nous montra une petite cuiller en or en forme de cupule d'une capacité de o<sup>em</sup>', 5 qui servait à Berzélius pour essayer les caux de lavage des précipités.

Mais cette influence même devait lui coûter bien des déboires. Vers la fin de sa vie, s'aventurant sur le terrain de la chimie organique, il traita les jeunes et vaillantes recrues de la science avec un dédain que Dumas, Laurent et Gerhardt lui firent payer cruellement.

Son rôle dans l'enseignement pratique semble au contraire n'avoir procuré au grand savant que des satisfactions. Wochler (1) nous a dépeint, tel qu'il était en 1823, ce laboratoire modeste, qui pouvait abriter deux chimistes, le maître et son assistant, et dont tout le personnel était représenté par Anna, la cuisinière de Berzélius. H. et G. Rose, Mitscherlich, Wochler, Gmelin, Magnus, Mosander, se sont formés dans cette pépinière; ils y ont puisé cette technique impeccable qui a fait de Berzélius un des meilleurs analystes du xix<sup>e</sup> siècle. Plusieurs de ces élèves ont rendu au grand savant suédois des témoignages touchants de reconnaissance (2).

Gay-Lussac n'a pas eu sur la science l'influence de Berzélius. Peut-être est-ce simplement parce qu'il a été moins doctoral; il n'a pas eu non plus, vis-à-vis des deux grandes découvertes de Davy, cette clairvoyance qui fait les génies, et qui manque d'ailleurs bien plus encore au savant suédois. Cependant, par son talent d'un équilibre parfait, par ses travaux qui ont exercé plus tard une grande influence sur la direction de la science, il a une place marquée entre ses deux contemporains.

Gay-Lussac (Joseph-Louis) est né en 1778, à Saint-Léonard (Limousin). Son père était magistrat, son grand-père exergait la médecine. Presque adulte au moment de la Révolution, les orages qu'il vit se dérouler sous ses yeux ne furent pas sans tremper son caractère naturellement énergique et franc.

Élève distingué de l'École Polytechnique (3), il y devint, peu

<sup>(1)</sup> Berichte der deutsch chem. Ges., 1875.

<sup>(2)</sup> H. Rose, Sitzung der Berliner Akad., 3 juillet 1851.

<sup>(3)</sup> Sur l'initiative de Lomblardie et de Monge, Fourcroy avait été chargé d'organiser l'École centrale des Travaux publics, depuis École Polytechnique, qui s'ouvrit le 1<sup>cr</sup> septembre 1795.

après sa sortie, répétiteur de Fourcroy; en même temps, Berthollet le choisissait comme préparateur. Cette dernière circonstance fut vraiment pour Gay-Lussac l'origine de sa carrière et de ses succès scientifiques. D'autre part, Berthollet eut la satisfaction bien rare de former en lui un élève dont la brillante intelligence sut profiter de ses conseils sans rien perdre de sa forte personnalité.

De même que son aîné Dalton, Gay-Lussac débute par des études de Météorologie, mais il y apporte, avec une nature physique extraordinairement trempée, des aptitudes plus méthodiques. En 1804, bien préparé par ses études et muni des instruments les plus parfaits pour les déterminations requises, il fait pour l'Institut de France deux ascensions aéronautiques, battant tous les records d'altitude.

Puis ce fut, peu après, sa rencontre avec de Humboldt dans les salons d'Arcueil. Un peu froide d'abord, à cause des critiques acerbes par lesquelles le jeune aéronaute avait accueilli un travail d'eudiométrie du savant étranger, cette entrevue scella une longue amitié. En 1805-1806, les deux savants accomplissaient un voyage en Italie et en Allemagne; ils en firent la relation dans le premier volume des Mémoires de la Société d'Arcueil (1807). Le premier froissement des deux compagnons s'était déjà effacé par un travail en commun sur l'analyse eudiométrique (Institut, 21 janvier 1805) (1806); ce fut l'origine de la découverte par Gay-Lussac de la loi des combinaisons gazeuses (1808), suivie bientôt de la loi non moins importante de la dilatation des gaz.

Parmi les travaux plus spécialement chimiques, citons ceux sur le potassium et le sodium (en collaboration avec Thénard), sur le bore (même collaboration), sur l'iode, sur le cyanogène (1815). Dans ce dernier se trouve établie l'existence du premier radical, et nous aurons à l'invoquer beaucoup plus tard. On doit aussi à Gay-Lussac la connaissance des premiers faits de substitution (action du chlore sur la cire) (1), ainsi que des travaux sur les fulminates en collaboration avec son élève Liebig.

<sup>(4)</sup> Souvent attribués aussi à Berthollet.

En 1809, il avait été nommé professeur de physique à la Faculté des Sciences et professeur de chimie à l'École Polytechnique. Il devait occuper par la suite une série de postes importants, et devenir le principal chimiste officiel de son pays. Berthollet lui léguait en mourant son épée de pair de France (1822); il était appelé à siéger à la pairie en 1839, et à la députation en 1831 jusqu'en 1848.

Ses préoccupations, par ailleurs trop souvent lucratives, eurent cet excellent résultat pour la chimie analytique qu'elles lui firent créer la volumétrie. Travailleur aussi habile que précis, expérimentateur moins persévérant mais plus ingénieux que Berzélius, il a doté la science de méthodes d'une telle sûreté qu'elles furent suivies par Stas 50 ans plus tard dans ses déterminations célèbres.

## II. — Découverte des métaux alcalins.

La découverte de la pile par Volta avait provoqué dans le monde des chimistes une foule d'essais au sujet de l'action de l'électricité sur les corps. Il serait bien difficile de faire un relevé quelque peu exact de toutes ces recherches.

L'attention des chercheurs avait été principalement attirée sur le corps le plus répandu dans la nature, sur l'eau. On avait bien observé la décomposition en hydrogène et oxygène, mais, en même temps, on avait noté la formation d'un acide et d'un alcali, et ce phénomène accessoire avait considérablement compliqué une question si simple.

« M. Cruickshank (¹) supposa que l'acide était le nitrique et l'alcali l'ammoniaque. M. Desormes (²) tâcha bientôt après de faire voir par des expériences que c'étaient l'acide muriatique et l'ammoniaque qui étaient produits, et M. Brugnatelli (³) soutint la production d'une substance nouvelle et particulière qu'il appela l'acide électrique (⁴). »

<sup>(1)</sup> Nicholson Journ., vol. IV.

<sup>(2)</sup> Ann. de Chimie, t. XXXVII, p. 233.

<sup>(3)</sup> Phil. Magazine, vol. IX, p. 187.

<sup>(4)</sup> Mémoire de H. Davy, Sur quelques effets de l'électricité, trad. de Ber-

Ni Carlisle et Nicholson (1) en Angleterre, ni Ritter (2) en Allemagne, n'étaient parvenus à élucider la question. Un travail de Hisinger et Berzélius (3) en 1803, tout en montrant notamment l'action décomposante du courant galvanique sur les sels en acide et base, ne faisait que toucher accessoirement à la question de l'eau.

Il était réservé à Davy de jeter sur cette question la plus grande clarté.

On a vu comment Davy, encore enfant, avait débuté chez le sellie: Dunkin, amateur de sciences. Plus tard, D. Gilbert l'avait mis en relation avec Edwards, professeur à Hayle, et ils étudièrent ensemble les questions du blindage des navires, lesquelles n'étaient pas sans se rattacher au galvanisme. Ces questions devaient encore occuper Davy à la fin de sa carrière. Cependant, dès 1800, encore attaché à la «Pneumatic Institution» à Bristol, il avait fait sur l'électrolyse de l'eau d'intéressantes observations (1), et il nous dit lui-même qu'il en avait parlé à Beddoes, à Sir James Hall et à M. Cleyfied. On voit par ce dernier trait combien le jeune savant prenait contact avec ses contemporains, bien différent en cela de Dalton.

Cependant, au sujet de la simple action du courant galvanique sur l'eau, certaines expériences de Wollaston, de Biot et Thénard, contredites d'ailleurs par les résultats de Sylvester, sont signalés par Davy (3) qui, avec une obstination soutenue, réduit une à une toutes les traverses de ses expériences, et arrive à

thollet (Ann. de Chimie, t. LXIII, p. 174). Le Mémoire avait été lu à la Société royale de Londres, le 20 novembre 1806 et publié dans *Phil. Transact.*, 1807.

<sup>(1)</sup> Cité par Hoefer (Histoire de la Chimie, 2 vol., Paris, 2º édition, t. 11, 1869, p. 579).

<sup>(2)</sup> Ibid., t. II, p. 580. Davy nous dit dans son Mémoire (Ann. de Chim., t. LXIII, p. 282): « Ces faits semblent détruire entièrement les conjectures de M. Ritter et de quelques autres physiciens, relativement à la cature élémentaire de l'eau, et confirmer parfaitement la grande découverte de M. Cavendish. »

<sup>(3)</sup> Traduction dans Ann. de Chimie, t. LI, p. 167.

<sup>(4)</sup> Ann. de Chimie., t. LXIII, p. 175.

<sup>&</sup>quot; Hid., p. 176.

conclure qu' « il paraît évident que l'eau chimiquement pure est décomposée par l'électricité en deux substances gazeuses seulement, en oxygène et en hydrogène » (1).

Dans le mème Mémoire, Davy, ayant étudié l'action du courant galvanique sur d'autres corps, en arrive à cette conclusion générale que « les corps qui jouissent d'énergies électriques opposées relativement à un seul et même corps, posséderaient aussi respectivement entre eux des énergies opposées » (²). Et il ajoute plus loin : « Dans l'état présent de nos connaissances, il serait inutile de tenter de faire des spéculations sur les causes éloignées de l'énergie électrique, ou sur la raison pour laquelle différents corps, après avoir été mis au contact, se trouvent différemment électrisés. Néanmoins, le rapport de cette force avec l'affinité chimique est assez évident. Ne pourrait-il pas se faire qu'elle fût identique avec l'affinité, et qu'elle fût une propriété essentielle de la matière (³) ? »

Ces faits et ces idées engagèrent Davy dans une voie qui devait ouvrir à la science de vastes horizons. Ce fut d'abord la découverte du potassium et du sodium. Le Mémoire sur cette question fut lu devant la «Royal Society» le 19 novembre 1807 et parut dans Philosophical Transactions de 1808 (page 1). L'auteur avait fait agir le courant galvanique sur une solution de potasse, puis sur l'alcali en fusion; ces essais avaient été infructueux, non sans fournir cependant au chercheur quelques indications. Davy se servit alors de potasse légèrement humide. Voici comment il relate les résultats de ses expériences:

« J'en plaçai un petit fragment sur un disque isolant de platine communiquant avec le côté négatif d'une batterie électrique de 250 plaques (cuivre et zinc) en pleine activité. Un fil de platine communiquant avec le pôle positif fut mis en contact avec la face supérieure de la potasse. Tout l'appareil fonctionnait à l'air libre. Dans ces circonstances une action très vive se manifesta: la potasse se mit à fondre à ses deux

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 191.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, p. 236.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 239.

points d'électrisation. Il y eut à la surface supérieure (positive) une vive effervescence, déterminée par le dégagement d'un fluide élastique; à la face inférieure (négative), il ne se dégageait aucun fluide élastique; mais il y apparut de petits globules d'un vif éclat métallique, tout à fait semblables aux globules de mercure. Quelques-uns de ces globules, à mesure qu'ils se formaient, brûlaient avec explosion et une flamme brillante; d'autres perdaient peu à peu leur éclat et se couvraient finalement d'une croûte blanche. Ces globules formaient la substance que je cherchais : c'était un principe combustible particulier, c'était la base de la potasse (¹). »

Le nouveau principe était-il un métal? « Le plus grand nombre des philosophes auxquels la question fut posée répondirent par l'affirmative (²). » Admirable réserve d'un grand savant, qui ne l'empèchait d'ailleurs pas de fournir en faveur de la manière de voir qu'il adoptait des raisons expérimentales auxquelles on a ajouté par la suite bien peu de chose.

Gay-Lussac et Thénard n'admirent pas les conclusions du savant anglais. Ayant découvert une nouvelle méthode de préparation du potassium et du sodium (action des alcalis sur le

<sup>(1) «</sup> Faraday n'oublia jamais ce qu'il devait à Dayy. Me trouvant chez lui au déjeuner de famille, 20 ans après la mort de ce dernier, il remarqua sans doute que je répondais froidement à quelques éloges que le souvenir de grandes découvertes de Davy venait de provoquer de sa part. Il n'insista point. Mais après le repas, il me fit descendre sans affectation à la bibliothèque de l'Institution royale, et, m'arrêtant devant le portrait de Davy : « C'était un grand homme, n'est-ce pas ? » me dit-il, et, se retournant, il ajouta : « C'est là qu'il m'a parlé pour la première fois. » Je m'incline, nous descendons au laboratoire, Faraday prend un registre, l'ouvre et désigne du doigt les mots inscrits par Davy, au moment précis où, sous l'influence de la pile, il venait de décomposer la potasse et de voir apparaître le premier globule de potassium que la main de l'homme ait isolé. Autour des signes techniques qui formulent sa découverte, Davy a tracé d'une main fièvreuse un cercle qui les détache du reste de la page; les mots capital experiment, qu'il a écrits au-dessous, ne peuvent être lus sans émotion par aucun vrai chimiste. Je m'avouai vaincu, et je me mis pour cette fois, sans plus hésiter, à l'unisson de l'admiration de mon excellent ami. » (J.-B. Dumas, Discours et éloges académiques, t. 1, p. 72. Paris, 1885.)

<sup>2)</sup> H. Davy, Phil. Transact., 1808, p. 31.

fer très vivement chauffé), ils purent préparer des quantités plus grandes des nouveaux éléments et étendre leur étude.

Davy considérait la potasse caustique comme un oxyde (¹); tout au moins cette manière de voir l'influençait-elle pour interpréter sa brillante découverte (²). Au contraire, Gay-Lussac et Thénard, tout en ayant sur ce point une notion plus exacte (³), étaient amenés à des déductions erronées, regardant l'eau de la potasse comme le siège du phénomène principal.

Davy raisonnait sans l'hydrogène contenu dans la potasse caustique: il y a même lieu de croire que celui-ci lui avait échappé. Il ne pouvait échapper à Gay-Lussac et Thénard dans la méthode nouvelle de préparation qu'ils avaient découverte, et ils étaient entraînés à considérer comme un hydrure le produit découvert par le savant anglais. Ils ont donné euxmèmes (5), en un long exposé basé sur des expériences, les argu-

<sup>(</sup>i) Dans le Mémoire de H. Davy (Phil. Transact., 1808), nous relevons les phrases suivantes: « Ignited potash, wich contains no sensible quantity of water (p. 9, ligne 8). — When heated (potassium) slowly in a quantity of oxygène gas not sufficient fort its complete conversion into potash (p. 12, ligne 11). » — « The phenomena seem's to depend on the strong attraction of the basis for oxygène and of the potash formed for water (p. 14, ligne 5). » Ajoutons:

D'après l'hypothèse du célèbre chimiste anglais la potasse et la soude étaient des oxydes métalliques ». (Curandau, Ann. de Chimie, t. XXXVI, 1808, p. 98.) (Curandau est l'auteur d'une troisième méthode de préparation du potassium par l'action du charbon sur les alcalis.)

<sup>«</sup> M. Davy a conclu de ses expériences que les alcalis étaient formés d'oxygène et d'une substance métallique très inflammable. «Gay-Lussac et Thénard. Ann. de Chimie, t. XXXVI, 1808, p. 205.)

<sup>(2)</sup> Il est à peine besoin de dire que l'opinion de Davy s'était en tous cas bien vite modifiée après sa découverte : « La potasse était inconnue dans son état incombiné jusqu'à ce que je découvris le potassium, mais les chimistes l'avaient depuis longtemps employée en combinaison avec l'eau; ils la désignaient sous le nom de potasse pure, mais doit être nommée hydrate de potasse. » (H. Davy, Phil. Chim., trad. Van Mons, t. II, p. 359 2 vol., Paris, 1813.)

<sup>(3)</sup> Les oxydes alcalins forment des hydrates (Proust); par la chaleur on ne peut en dégager l'eau (Thénard, *Traité de Chimie*. Paris. 1813, t. II, p. 172).

<sup>(4)</sup> Recherches physico-chimiques, 2 vol. Paris, Déterville; 1811.

ments pour (p. 218) et contre (p. 237) leur manière de voir. A l'interprétation de Davy ils objectent :

- 1º La densité du potassium et du sodium est moindre que celle de l'eau, et à plus forte raison que celle de la potasse et de la soude.
- 2º On n'a jamais obtenu le potassium et le sodium sans le concours de l'eau, soit par l'électricité, soit par les moyens chimiques.
- 3º La propriété qu'ont la potasse et la soude et plusieurs acides de retenir une certaine quantité d'eau en combinaison intime, même à très haute température, propriété qui porte à croire que plusieurs sels peuvent aussi contenir beaucoup d'eau, sans qu'il soit possible de les en priver par les moyens qui sont en notre pouvoir.
- 4º La propriété qu'ont le potassium et le sodium de donner avec le gaz ammoniac, ou avec le gaz hydrogène sulfuré, précisément la même quantité de gaz hydrogène qu'avec l'eau.
- 5º La propriété qu'ont le potassium et le sodium d'absorber le gaz hydrogène à une température un peu élevée et de ne pas absorber l'azote.

Tout en reconnaissant qu'aucun de ces arguments n'est décisif, Gay-Lussac et Thénard exposent comme suit les arguments en faveur de la thèse contraire :

- 1º L'éclat métallique, l'opacité, la conductibilité du potassium et du sodium.
- 2º Leur préparation à l'aide de carbonates alcalins parfaitement secs.
- 3º L'analogie des amalgames de potassium et de sodium avec les autres amalgames.
  - 1º L'action de l'ammoniac s'interprète aisément.
- 5º Action du potassium sur le gaz muriatique : Davy avait démontré qu'il se forme du muriate de potasse sans dégagement d'eau.
- 6º Les alcalis fondus absorbent l'oxygène au rouge. Ce fait cadre assez bien avec la nature élémentaire des alcalis. Les oxydes jaunes se forment par l'action de l'oxygène sec sur le potassium et le sodium. Ces oxydes sont plus riches en oxygène

que ceux qu'on obtient par l'action de l'eau. Ils se comportent vis-à-vis des acides comme le peroxyde de manganèse : lorsqu'on les sature d'acide carbonique ils dégagent de l'oxygène, par l'action de l'acide sulfureux ils donnent des sulfates.

Ce résumé où sont confondus les faits observés par Gay-Lussac et Thénard ainsi que par Davy, et dont le sens est si clair à nos yeux, n'entraînait pas la conviction des deux savants français (1). Thénard, dans son Traité (1813), discute encore et préfère considérer les métaux alcalins comme des hydrures.

Quant à Davy, la découverte des métaux alcalins n'était pas restée stérile entre ses mains; il devait bientôt découvrir le baryum, le calcium, le strontium, le magnésium.

J'obtins le premier des signes de la décomposition de la baryte vers la fin d'octobre 1807, et, en mars 1808, je me procurai un alliage de son métal avec le fer. En mai 1808, pendant que je m'occupais de ces recherches, MM. Berzélius et Pontin de Stockholm me communiquèrent la méthode d'électriser le mercure, au contact de la terre, et au commencement de juin de la même année j'obtins le métal de la baryte (2). »

Parlant, dans son Traité de philosophie chimique, de la préparation de l'amalgame d'ammonium, Davy nous dit (3):

« Cette expérience curieuse fut faite, presque en même temps, vers le milieu de 1808, par M. Seebek de Iena et par MM. Hisinger et Berzélius de Stockholm. Ils furent engagés à cette expérience par mes découvertes sur la potasse et la soude (3).

On a émis et l'on peut encore émettre différentes opinions concernant la nature de cette substance remarquable. M. Berzélius suppose que l'ammoniaque consiste en un métal particulier combiné à de l'oxygène et dont l'hydrogène et l'azote

<sup>(1)</sup> DAVY, Philos. Chim., trad. Van Mons. Paris, 1813; t. II, p. 386.

<sup>(2)</sup> Ibid., t. II, p. 722.

<sup>(3)</sup> Davy décrit ici la préparation de l'amalgame d'ammonium par les amalgames alcalins.

<sup>(\*)</sup> Ils disent, dans un Mémoire de 1808 : « Nous avons examiné l'action du métal de la potasse sur l'acide boracique. » (Recherches phys. et chim., t. I, p. 278.) Étrange lapsus.

sont des oxydes distincts. Cette idée est aussi celle que j'ai embrassée immédiatement après que l'amalgame fut connu.

» Une autre manière de voir est de considérer l'amalgame comme composé de mercure uni à de l'azote et à de l'hydrogène avec une proportion de ce dernier plus grande que dans l'ammoniaque. MM. Gay-Lussac et Thénard se sont attachés à cette idée et l'ont soutenue. »

Les plus grands chimistes, les expérimentateurs les plus scrupuleux et les plus précis, ne sont pas à l'abri de l'erreur. Les analogies entre les alcalis et l'ammoniaque, qui sont encore pour nous une énigme malgré les théories et les mots dont on a voilé notre ignorance, devaient s'imposer à l'esprit de Davy. En faisant passer du gaz ammoniac sur du fer chauffé, il crut constater la formation d'oxyde; il en détermina même la proportion (1). En 1785, Berthollet (2) avait fait l'analyse eudiométrique de ce gaz; Davy répétait l'expérience, croyait y trouver de l'oxygène, et formulait une conclusion bien curieuse sous la plume de celui qui était appelé à établir la nature élémentaire du chlore :

« L'oxygène doit être considéré comme élément essentiel de tout alcali véritable, en sorte que, conformément au principe de l'acidité adopté par la nomenclature française, on pourrait aussi l'appeler le principe de l'alcalinité (3). »

L'erreur que Davy avait commise relativement à la composition du gaz ammoniac fut reconnue par lui ultérieurement (3). Cependant, malgré la remarquable indépendance de son esprit, il ne pouvait s'affranchir d'un autre préjugé relativement à la nature du soufre et du phosphore. Par exemple, il fit agir le soufre sur le potassium et constata que le sulfure ainsi formé, traité par l'acide muriatique, ne donne pas, tant s'en faut, la quantité d'hydrogène sulfuré correspondant au potassium mis en œuvre. Davy en conclut que le soufre contient de l'oxygène.

<sup>(4)</sup> Phil. Transact., 1808, p. 37.

<sup>(2)</sup> Mémoires de l'Académi?.

<sup>3.</sup> Phil. Trans., 1808, p. 41.

<sup>(4)</sup> Notamment Phil. Chim., 1, 1, p. 487.

Cette expérience se faisait en 1809 (1). Son auteur n'a pas insisté, mais il ne semble pas s'être départi d'un certain scepticisme quant à la nature élémentaire du soufre et du phosphore (2).

Cependant, malgré ces erreurs passagères qui ne pouvaient exercer aucune influence fâcheuse sur la marche de la science, l'œuvre de Davy n'avait pas dit son dernier mot. La découverte des métaux alcalins l'amenait à essayer l'électrolyse de l'acide borique et de la silice.

« J'ai produit le premier bore en octobre 1807, en décomposant l'acide boracique par le moyen de l'électricité, et, en mars 1808, par le potassium; mais je ne l'obtins pas en quantité suffisante pour en examiner les propriétés et pour m'assurer de sa nature. En juin 1808, MM. Gay-Lussac et Thénard firent l'expérience de faire échauffer l'acide boracique avec le potassium, mais ce ne fut qu'au milieu de novembre qu'ils décrivirent les propriétés du bore; et, au commencement du même mois, je m'étais procuré une assez grande quantité de ce corps pour pouvoir en rechercher les rapports chimiques (3).

Nous ne traiterons pas ici la question de savoir si le mérite de cette découverte revient à Davy. En réalité nous inclinons à penser qu'il appartient plutôt à Gay-Lussac et Thénard (†), bien qu'étant une conséquence de la découverte des métaux alcalins.

L'électrolyse de la silice avait fourni à Davy certains résultats (5); Berzélius, en mélangeant la silice avec du fer et rédui-

<sup>(1)</sup> D'après Gay-Lussac et Thénard, Recherches physico-chimiques, t. I, p. 187, Paris, 1811.

<sup>(2)</sup> Phil. Chim., t. I, p. 565 : « On a rangé le soufre au nombre des corps indécomposés à cause que jusqu'ici on ne connaît rien de certain à l'égard de ses éléments. — Tome I, p. 591 : Dans la distribution des faits appartenant à la science, on doit continuer à regarder le phosphore comme un corps indécomposé. »

<sup>(3)</sup> Ibid., t. I, p. 630.

<sup>(\*)</sup> Voir pour cette discussion : GAY-LUSSAC et THÉNARD, Recherches physico-chimiques, t. I, p. 276. Paris, 1811; 2 vol.

<sup>(5)</sup> Phil. Chim., t. II, p. 414.

sant le mélange par le charbon à très haute température, avait obtenu du siliciure de fer (¹); puis Davy avait essayé l'action de la vapeur de potassium sur la silice chauffée au rouge (²). Toutefois le métalloïde nouveau ne fut reconnu avec certitude que quelques années plus tard par Berzélius, qui l'obtint en faisant agir le potassium sur le fluorure double de silicium et de potassium.

Telle est l'œuvre de Davy sur ce point fondamental de la nature des alcalis. Œuvre essentiellement féconde, non pas seulement par la découverte proprement dite du potassium et du sodium, mais aussi par le fait que les chimistes, en ces deux éléments nouveaux, se trouvaient munis d'agents de réduction d'une énergie particulière qui allaient permettre, directement ou indirectement, d'isoler tous les métaux.

## III. - Le chlore et l'iode.

Lavoisier, en démontrant que le soufre, le phosphore, le carbone, en brûlant dans l'oxygène, leur faisaient « lâcher prise au calorique » et donnaient naissance à des acides, ne résistait pas à l'idée d'élever ce fait à la hauteur d'un principe.

« On voit, dit-il, que l'oxygène est un principe commun à tous les acides, et que c'est lui qui constitue leur acidité; qu'ils sont ensuite différenciés les uns des autres par la nature de la substance acidifiée. Il faut donc distinguer dans tout acide la base acidifiable à laquelle M. de Morveau a donné le nom de radical, et le principe acidifiant, c'est-à-dire l'oxygène (³). »

Berthollet fut amené le premier à mettre en doute la notion créée ainsi par son illustre prédécesseur. Il avait découvert l'acide cyanhydrique et démontré que cet acide ne contient que du carbone, de l'azote et de l'hydrogène (†) (1789). Quelques

<sup>(1)</sup> Berzélius, Traité de Chimie, trad. Esslinger; t. I, p. 367. Bruxelles, Dumont, 1833; 8 vol.

<sup>(2)</sup> Ibid.

<sup>(3)</sup> Lavoisiur, Traité de Chimie, 2º édition, t. I, p. 69. Paris, Cuchet, 1793.

<sup>(1)</sup> Ann. de Chimie, t. I, 1789, p. 38.

années plus tard (1798), il faisait une étude de l'hydrogène sulfuré (¹) dont la composition avait déjà été déterminée par Scheele:

« Je ne rappellerai point ici, dit-il, les observations que j'ai opposées à l'opinion de ceux qui prétendent que l'acidité est un attribut qui n'appartient qu'à l'oxygène; j'ajouterai seulement que l'hydrogène sulfuré ne contient point d'oxygène et qu'il s'éloigne cependant très peu par ses propriétés acides de l'acide carbonique qui sur 100 parties en contient à peu près 76 (²). »

Cependant il ne serait pas exact de voir en Berthollet le défenseur irréductible de la thèse contraire à celle de Lavoisier (3). Citons quelques textes :

L'acide muriatique et le fluorique sont les seuls parmi les acides connus qui soient immuables dans leur composition : l'acide fluorique, qui paraît être le plus puissant des acides, a été peu examiné jusqu'à présent par les chimistes; mais tout ce que l'on en connaît oblige de le regarder comme une substance simple : pour l'acide muriatique, sa production naturelle, qui paraît accompagner ordinairement celle de l'acide nitrique, et quelques autres circonstances, décèlent en lui un état de composition; mais il n'en est pas moins vrai que dans tous les effets connus, excepté un très petit nombre de cas douteux, il n'éprouve point de décomposition, et que par conséquent, pour l'explication de presque tous les phénomènes auxquels il participe, il est indifférent qu'il soit une substance simple ou composée.

On a regardé également l'acide boracique comme une substance simple....

» Tous les autres acides doivent leur acidité à l'oxygène.

<sup>(1)</sup> Ann. de Chimie, t. XXV, p. 233.

<sup>(2)</sup> Ibid.

<sup>(3) &</sup>quot;Il a fallu dix années à Lavoisier pour ramener à lui, même dans ce que sa doctrine avait d'incontestable, les hommes les plus dignes de l'entendre; et, faisons-le remarquer aussi : M. Berthollet, peu de temps après, éprouva par une sorte de talion un sort semblable. » (Cuvier, Eloges, 3 vol.; t. III, p. 191. Paris, Levrault; 1827.)

on ne pourrait, jusqu'ici, indiquer d'autres exceptions que celle de l'hydrogène sulfuré, qui a les propriétés caractéristiques des acides sans contenir de l'oxygène et celle de l'acide prussique; mais, 1º l'hydrogène sulfuré paraît devoir ses propriétés acides au soufre dans lequel la force de cohésion les rendait latentes, et ses propriétés dominantes lui assignent une autre classe que celle des acides; 2º l'acide prussique a des propriétés particulières, qui ne permettent pas de le confondre avec les acides (¹).

... on a eu raison d'appeler l'oxygène principe acidifiant.

J'ai, dans d'autres occasions, résisté à cette idée qui est due à Lavoisier; mais il me paraît aujourd'hui que l'on donnait trop d'extension au principe qu'on voulait établir, et que de mon côté j'y apportais trop de restriction.

En effet, vouloir conclure de ce que l'oxygène donne l'acidité à un grand nombre de substances, que toute acidité en provient, même celle des acides muriatique, fluorique et boracique, c'est reculer trop loin les limites de l'analogie.

» L'hydrogène sulfuré, qui possède réellement les propriétés d'un acide, prouve directement que l'acidité n'est pas toujours due à l'oxygène (2).

Ces considérations prouvent que l'oxygène peut être regardé comme le principe d'acidité le plus ordinaire, mais que cette espèce d'affinité pour les alcalis peut appartenir à des substances qui ne contiennent point d'oxygène; qu'ainsi l'on ne doit pas toujours conclure de l'acidité d'une substance qu'elle contient de l'oxygène, quoiqu'elle soit un motif pour y en chercher l'existence : il faut encore moins conclure de ce qu'une substance contient de l'oxygène, qu'elle doit avoir les propriétés acides; au contraire, l'acidité d'une substance oxygénée fait voir que l'oxygène n'y éprouve qu'une saturation incomplète, puisque ses propriétés restent dominantes (3)... 9

<sup>(4)</sup> Berthollet, Statique chimique, 2 vol.; t. II, p. 122. Paris. Didot, 1863.

<sup>(2)</sup> Ibid., 1, 11, p. 8.

<sup>3)</sup> Ibid., t. 11, p. 10.

Cette question n'était pas soluble avec les seuls documents existant à ce moment dans la science. Encore faut-il reconnaître que Berthollet s'en tirait très élégamment.

Mais, en 1808, Davy, après avoir isolé le potassium et le sodium, déduisit, ainsi que nous l'avons vu, que l'oxygène était le principe de l'alcalinité aussi bien que de l'acidité. Si l'oxygène provoquait l'apparition des deux propriétés contraires, l'acidité et l'alcalinité, il était bien à craindre qu'il ne provoquât rien du tout. Les jours de la théorie de Lavoisier étaient dès lors comptés.

L'étude du chlore, jalonnée bientôt par la découverte de l'iode, allait, après bien des résistances, amener la conviction dans les esprits les plus rebelles. Il appartient sans conteste à Davy d'en avoir admis le premier la véritable nature, mais il est curieux de constater que c'est à ses contradicteurs. Gay-Lussac et Thénard, toujours expérimentateurs excellents, qu'il a dû souvent ses meilleurs arguments.

Scheele, qui avait découvert le chlore, l'appelait suivant les idées de son époque acide muriatique déphlogistiqué. A cette notion vague (1), Berthollet (2) en substituait une plus précise, mais moins exacte, suivant laquelle le chlore serait une combinaison d'acide muriatique et d'oxygène.

Mais qu'était l'acide muriatique? Lavoisier devait évidemment le considérer comme contenant de l'oxygène. Nous avons vu Berthollet tendre singulièrement à le regarder comme un élément. Le 23 janvier 1809, Gay-Lussac et Thénard (3) annonçaient que « le gaz muriatique ne contient point d'eau hygrométrique, mais qu'il en contient de combinée ». Le 12 janvier précédent. Davy avait fait la même communication devant la « Royal Society ». Ces savants tiraient cette conclusion de l'action du gaz sur la litharge.

C'était le potassium qui allait ouvrir les yeux à Davy. Il se

<sup>(1)</sup> Vague parce qu'elle invoque le phlogistique et que nous n'avons pas le droit de remplacer le mot déphlogistiqué par déshydrogéné.

<sup>(2)</sup> Berthollet, Journal de Physique, 1785, p. 325.

<sup>(3)</sup> Recherches phys.-chim., t. II, p. 153.

rappelle des expériences faites deux ans avant avec le métal nouveau :

- « J'avais rendu compte en 1808 de l'action du potassium sur le gaz muriatique, dans laquelle il se produit plus d'un tiers de son volume d'hydrogène, et j'avais établi qu'en aucun cas il ne peut se former de l'acide muriatique avec l'acide muriatique oxygéné ou avec les muriates secs sans que l'on fasse intervenir l'eau.
- Dans le second volume des Mémoires d'Arcueil, MM. Gay-Lussac et Thénard ont décrit une longue série de faits relatifs à l'acide muriatique et à l'acide muriatique oxygéné. Certaines de leurs expériences sont semblables à celles décrites dans mon Mémoire antérieur, d'autres sont nouvelles et extrêmement curieuses...
- D'un des faits les plus singuliers que j'aie observé dans cette voie, fait que j'ai déjà rapporté, est que le charbon est sans action sur le gaz muriatique et sur le gaz muriatique oxygéné, au contact de l'arc voltaïque...
- Cette expérience souvent répétée me fit douter de l'existence de l'oxygène dans cette substance (¹). »

Davy parle des expériences que Gay-Lussac et Thénard avaient exécutées sur le charbon « à une température quelconque (²) ». Il les aurait exécutées indépendamment (³). Le mode opératoire des savants français nous semble meilleur, et ils ont le mérite d'avoir mis immédiatement en vedette ce fait qui leur apparaît comme l'objection principale à leur manière de voir. Voici leur conclusion :

« Le gaz muriatique oxygéné n'est pas décomposé par le charbon, et l'on pourrait, d'après ce fait, et ceux qui sont rapportés dans ce Mémoire, supposer que ce gaz est un corps simple; les phénomènes qu'il présente s'expliquent assez bien dans cette hypothèse : nous ne chercherons point cependant

<sup>(1)</sup> Phil. Transact., 1810, p. 231.

<sup>(2)</sup> Recherches phys.-chim., t. 11, p. 159.

<sup>(3)</sup> Nous n'avons pu en trouver la mention suffisamment nette dans les Mémoires (*Phil. Trans.*) avant 1810.

à la défendre, parce qu'il nous semble qu'ils s'expliquent encore mieux en regardant l'acide muriatique oxygéné comme un corps composé » (1).

Sans entrer dans les détails de cette discussion, contentonsnous de rappeler, parmi les arguments que Gay-Lussac et Thénard opposent à Davy, ceux qui nous semblent avoir un intérêt historique :

- 1º L'acide borique fondu et le charbon n'ont d'action sur le chlorure d'argent qu'en présence de vapeur d'eau.
- 2º Le gaz muriatique oxygéné n'agit pas sur le charbon au rouge, mais en présence de vapeur d'eau il se forme de l'acide muriatique. Gay-Lussac et Thénard concluent que ce dernier acide contient de l'eau.
- 3º Analogies des muriates avec les autres sels qui sont oxygénés.
- 4º D'après les idées de Davy, il faudrait admettre que, dans l'action de l'acide muriatique sur un oxyde, l'hydrogène de l'acide réduit d'abord l'oxyde, et qu'ensuite le métal s'unit à l'acide muriatique oxygéné.

Aux yeux des deux savants français cela était possible mais peu probable (2).

Mais comment expliquer cette indécision bizarre? Le texte suivant nous semble à cet égard instructif (3):

« Nous avons établi les premiers, M. Thénard et moi, par une série nombreuse d'expériences qui nous sont propres, que l'on pouvait considérer l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple, parce qu'il n'y avait aucun moyen direct d'y

(3) Gay-Lussac, Mémoire sur l'iode, lu le 1<sup>er</sup> août 1814 Mémoires de la classe des Sciences math, et phys. de l'Institue, année 1819, 9° Partie, p. 191. Paris, 1816.

<sup>(1)</sup> Recherches phys.-chim., t. II, p. 159, 172, 174.

<sup>(2)</sup> A titre de curiosité, rapportons le passage suivant : « Nous croyons pouvoir dire avec la plus grande assurance que le gaz muriatique oxygéné est de l'acide muriatique sec et de l'oxygène, comme le soufre est de l'acide sulfurique sec et de l'hydrogène, l'azote de l'acide nitrique sec et de ce dernier principe. » Cette Note est de celles que Van Mons a en l'outrecuidance d'intercaler de son cru dans la traduction qu'il a publiée de la Philosophie chimique de Davy (Paris, Dufour, 1813, t. I, p. 277).

démontrer la présence de l'oxygène. Nous avions même développé cette hypothèse dans le Mémoire que nous lûmes à la Société d'Arcueil, le 26 février 1809; mais elle parut si extraordinaire, que M. Berthollet nous engagea à l'énoncer avec la plus grande réserve. En effet, quoique M. Dayy ait annoncé dans son Mémoire sur l'acide muriatique oxygéné que cette hypothèse était celle de Scheele, elle était entièrement nouvelle, et elle ne parut extraordinaire que parce qu'elle était en opposition avec une manière de voir fortifiée par une longue habitude et par de très beaux travaux. C'était avoir fait un grand pas dans la connaissance de l'acide muriatique oxygéné, que d'avoir heurté les opinions reçues sur la nature de cet acide: car c'est ici le cas de dire qu'il est bien plus facile de trouver une vérité nouvelle que de reconnaître une vieille erreur; et nous réclamons comme notre propriété d'avoir les premiers découvert que l'acide muriatique oxygéné pouvait être considéré comme un corps simple. M. Davy, en adoptant la conclusion que nous avions tirée de nos expériences, n'a rien ajouté à son degré de certitude; mais nous devons avouer qu'il lui a donné des développements, et que, par l'influence de son grand talent, il a beaucoup contribué à la propager. Je dois observer cependant que M. Dulong et M. Ampère l'avaient adoptée longtemps avant M. Davy, et que, moi-même, je l'avais toujours présentée comme la plus probable dans les cours de chimie que j'ai faits à l'École Polytechnique. Aujourd'hui la découverte de l'iode paraît avoir fixé l'opinion des chimistes français sur la nature de l'acide muriatique oxygéné. »

Tout ce que nous dit ici Gay-Lussac est parfaitement exact. Davy n'a eu en cela d'autre mérite que sa clairvoyance; mais ce mérite est certain et d'ailleurs suffisant. Gay-Lussac n'a manqué que de décision; mais, porté par sa nature à aller de l'avant, il a vraisemblablement subi les entraves de son collègue Thénard, chimiste consciencieux mais de second plan, et de son maître Berthollet, qui n'était pas qualifié en cette matière pour le maintenir dans la bonne voie.

C'est donc la découverte de l'iode qui fit abandonner définitivement à Gay-Lussac les anciennes idées sur la nature du chlore. Il reconnut en effet que le nouvel élément vient se placer entre le soufre et le chlore : par l'existence de l'acide iodhydrique il se rapprochait du chlore, tandis que l'acide iodique l'apparentait au soufre.

L'iode a été découvert par un dijonnais, Bernard Courtois, qui exerçait à Paris la profession de salpétrier (¹). Son étude a été faite concurremment par plusieurs chimistes, notamment Gay-Lussac et Davy, et l'on a souvent discuté la question de savoir auquel de ces deux savants appartient la priorité de cette étude.

« Il y a près de deux ans, nous dit Gay-Lussac (2), que M. Courtois avait fait la découverte de l'iode, lorsque M. Clément l'annonça à l'Institut, le 29 novembre 1813. M. Courtois avait observé plusieurs de ses propriétés, et particulièrement celle qu'il a de former une poudre très fulminante, lorsqu'on le traite par l'ammoniaque. Il s'était proposé d'en faire connaître tous les caractères; mais, détourné des travaux de laboratoire par les soins qu'exigeait une fabrication très active de salpêtre, et de plusieurs autres produits, il engagea M. Clément à continuer ses recherches. M. Clément, par des motifs semblables, ne put y consacrer que quelques moments: néanmoins il obtint un grand nombre de résultats comme on le voit par la Note qui est imprimée (Ann. de Chim., t. 88, p. 304). Il découvrit qu'en mettant l'iode avec le phosphore. on obtenait un acide gazeux, mais il conclut de ses expériences que ce gaz était composé de 1/4 d'acide muriatique environ, et 3 d'iode (Moniteur du 2 décembre 1813). M. Clément était encore occupé de ses recherches, lorsque M. Davy vint à Paris, et il crut ne pouvoir mieux accueillir un savant aussi distingué qu'en lui montrant la nouvelle substance qu'il n'avait encore montrée qu'à MM. Chaptal et Ampère. Je rapporte ces circonstances pour répondre à l'étrange assertion que l'on trouve dans le Journal de MM. Nicholson

<sup>(1)</sup> Le centenaire de la découverte de l'iode a été célébré à Dijon, il y a quelques années.

<sup>(2)</sup> Mém. de l'Institut pour 1812, loc. cit., p. 136.

et Tilloch, nº 189, p. 69 : « Il paraît que l'iode a été découver! depuis environ deux ans; mais tel est l'état déplorable de e ceux qui cultivent les sciences en France, qu'on n'en avait rien publié jusqu'à l'arrivée de notre philosophe anglais dans ce pays. » C'est de M. Dayy dont on parle. Peu de temps après avoir montré l'iode à M. Dayy, et lui avoir communiqué le résultat de ses recherches, M. Clément lut sa note à l'Institut, et la termina en annonçant que j'allais la continuer. Le 6 décembre, je lus en effet à l'Institut une Note qui fut imprimée dans le Moniteur du 12 décembre, et qui l'a été ensuite dans les Annales de Chimie, t. 88, p. 311. Je ne rappellerai pas ici que les résultats qu'elle renferme ont déterminé la nature de l'iode, et que j'v ai établi que cette substance est un corps simple analogue au chlore : personne n'a contesté jusqu'à présent que je n'aie fait connaître le premier la nature de l'iode, et il est certain que M. Davy n'a publié ses résultats que plus de huit jours après avoir connu les miens (Ann. de Chim., t. 88, p. 322). »

Pour pouvoir donner notre adhésion complète à ce passage du Mémoire de Gay-Lussac, il faudrait que nous puissions en supprimer les quatre derniers mots. Un point en a été précisé par Arago de la manière suivante (1):

« Il (Davy) avait reçu de M. Clément, peu de temps après son arrivée, des échantillons nombreux de la substance mystérieuse. Gay-Lussac l'apprend et juge d'un coup d'œil à combien de critiques, blessantes pour l'honneur de nos expérimentateurs et de nos Académies, pourra donner lieu l'antériorité accordée ainsi par le hasard et un peu de légèreté aux investigations du chimiste étranger. Il va aussitôt, rue du Regard, chez le pauvre salpétrier, en obtient une petite quantité de la matière découverte par lui, se met à l'œuvre et produit en peu de jours un travail également remarquable par la variété, l'importance et la nouveauté des résultats. »

Le premier document imprimé que nous possédions sur l'iode est une Note de Gay-Lussac, parue dans le *Moniteur* du 12 dé-

<sup>(4)</sup> Arago, Notices biographiques, t. 111, p. 42. Paris, Gide, 1859, 3 vol.

cembre 1813, établissant que c'est un corps simple analogue au chlore. Cette Note avait été lue à l'Institut le 6 du même mois. Rappelons que le Mémoire du même savant fut présenté à l'Institut huit mois après.

Les documents émanant de Davy sont un peu postérieurs, mais ils ont un caractère dont il importe de tenir compte. Le premier est une lettre adressée à Cuvier et datée du 11 décembre 1813; elle fut publiée par le Journal de Physique:

« Monsieur, je vous ai dit, il v a huit jours, que je n'avais pu découvrir l'acide muriatique dans aucun des produits de la nouvelle substance découverte par M. Courtois dans le sel de varech, et que je regardais l'acide qu'y a fait faire le phosphore dans les expériences de MM. Desormes et Clément comme un composé de cette nouvelle substance et d'hydrogène, et la substance elle-même comme un corps nouveau jusqu'à présent indécomposé, et appartenant à la classe des substances qui ont été nommées acidifiantes ou entretenant la combustion. Vous m'avez fait l'honneur de demander communication de mes idées par écrit. Plusieurs chimistes s'occupent aujourd'hui de cet objet, et il est probable qu'une partie de ces conclusions auront été également trouvées par eux, principalement par M. Gav-Lussac, dont la sagacité et l'habileté doivent nous faire espérer une histoire complète de cette substance... »

Le mémoire de Davy a été lu devant la « Royal Society » le 20 janvier 1814, mais il est intéressant de constater qu'il est daté de Paris le 10 décombre 1813 (¹). La première Note du savant français et le mémoire du savant anglais ont donc été écrits en même temps, à quelques jours près. Cependant Davy a écrit ce qui suit à son frère John, de Florence, en date du 18 mars 1814 :

« L'iode a été pendant deux ans à l'état embryonnaire. Je vins à Paris. Clément me pria de l'examiner : il croyait que c'était un corps composé, produisant de l'acide muriatique. J'y travaillai quelque temps; je déterminai que c'était

<sup>(1)</sup> Phil. Transact., 1814, p. 72.

un corps nouveau et qu'il produit un acide particulier en se combinant avec l'hydrogène. J'en fis part à Gay-Lussac, à Ampère et à d'autres chimistes. Le premier prit immédiatement « la parole du Seigneur de la bouche du serviteur », et il traita ce sujet comme il avait traité le potassium et le bore (¹). Le Mémoire sur l'iode, que j'ai envoyé à la Societé Royale, je l'ai écrit avec l'approbation de Clément, et une Note, publiée dans le Journal de Physique, établit mes droits de priorité ».

Les documents que nous venons de produire nous paraissent suffire à vider la question de l'iode. Il est établi que c'est Courtois qui l'a découvert. Clément en a fait une première étude dont les résultats ne nous sont guère connus, mais ont été communiqués verbalement à deux chimistes, Davy et Gay-Lussac. Ceux-ci sont arrivés en même temps à un résultat identique. Nous n'avons aucune raison de soupçonner la bonne foi de l'un plutôt que de l'autre des deux expérimentateurs, et la simultanéité de leur résultat n'a rien qui doive surprendre, puisque tous deux se trouvaient également bien préparés à la recherche qui leur était proposée, et munis des mêmes renseignements verbaux.

Pourquoi d'ailleurs vouloir absolument y attacher un scul nom? Une découverte scientifique n'est pas une chose due au hasard des circonstances, et, à moins d'être une simple trouvaille, elle dérive logiquement de travaux antérieurs. Pour Davy, c'était le couronnement de ses recherches précédentes; pour Gay-Lussac c'était une conversion définitive aux idées nouvelles qu'il avait été bien près d'embrasser avant Davy lui-même.

L'opinion nouvelle, consacrant l'existence de sels exempts d'oxygène, se répandit rapidement dans le monde des chimistes. Cependant Thénard ne fut pas aussi facile à réduire que son collaborateur. On signale qu'à la fin de 1814 il restait, à peu près seul en France, fidèle à l'ancienne conception. N'est-ce pas là un

<sup>(</sup>¹) Nous ne voyons quel grief Davy est fondé à formuler envers Gay-Lussac relativement au potassium. Quant au bore, coir page 279.

indice au sujet de la sincérité des aveux que nous a faits plus haut Gay-Lussac; et n'est-il pas permis de croire que, livré à lui-même, il eût été le premier à découvrir la nature élémentaire du chlore?

Un autre maître de la science de cette époque devait se montrer plus réfractaire encore que Thénard : en 1815, le beau travail de Gay-Lussac ne parvenait pas à convaincre Berzélius de l'existence d'acides privés d'oxygène. Une dizaine d'années après la découverte de l'iode, le grand chimiste suédois fit un travail sur les ferrocyanures qui modifia sa manière de voir (1).

Son élève Woehler nous raconte (2) comment, en 1823, se manifesta un jour ce revirement. Anna, avec laquelle nous avons fait connaissance, n'avait pas été sans s'assimiler les termes de laboratoire. Faisant remarquer à Berzélius l'odeur d'acide chlorhydrique oxygéné qui se dégageait d'un ballon, « Anna, lui dit-il, tu ne dois pas dire acide chlorhydrique oxygéné; tu dois dire chlore, c'est mieux ». L'élève ne nous a pas dit la satisfaction qu'il dut éprouver en apprenant, par ce moyen détourné, que l'obstination de son maître était enfin réduite. Nous expliquerons ultérieurement, lorsque nous jetterons un coup d'œil sur la théorie dualistique, les motifs de cette obstination.

## IV. - Les lois doctrinales.

Ces lois sont : les lois des gaz (lois de Gay-Lussac et hypothèse d'Avogadro), la loi de Dulong et Petit, la loi de Mitscherlich.

Nous exposerons succinctement, dans ce paragraphe, l'éclosion de chacune de ces lois. On nous permettra d'ajouter à cet exposé quelques données rappelant au lecteur les faits principaux qui se sont élevés jusqu'à nos jours, soit pour confirmer et établir ces mêmes lois, soit pour en diminuer la valeur objective. Cette petite incursion dans l'histoire contemporaine de

<sup>(1)</sup> Ber. d. d. Chem. Ges., 1875, p. 841.

<sup>(2)</sup> C'est Schweigger qui a proposé pour le chlore le terme halogène (Davy, Phil. Chim., trad. Van Mons. Préface, p. xxx).

la chimie permettra de mieux apprécier quelle était, à l'époque, la valeur des assises de notre système chimique.

Nous appelons ces lois « doctrinales » parce qu'elles servent de fondation à un « système ». Que certaines aient changé de caractère depuis, et tendent de jour en jour à se hausser au rang de lois rigoureuses, cela ne nous semble pas devoir modifier notre dénomination; celle-ci reste vraie pour toutes pendant la période que nous étudions dans ce chapitre.

Lois des gaz (lois de dilatation, loi des volumes, hypothèse d'Avogadro). — Gay-Lussac, encore étudiant à l'École des ponts et chaussées, s'était déjà signalé le 11 pluviose an X par une lecture à l'Institut « Sur la dilatation des gaz » (¹). Nous savons comment, de sa collaboration avec de Humboldt (et l'influence de ce savant qui fut aussi un grand homme de bien ne doit pas être négligée), naquit un travail d'eudiométrie qui fut présenté à l'Institut le 21 janvier 1805. Mais ce n'est que quelques années plus tard que Gay-Lussac formula, en une loi célèbre et féconde, la simplicité des rapports qui régit les combinaisons gazeuses. Le Mémoire, présenté le 31 décembre 1808 à la Société l'hilomatique de l'aris, parut dans les Mémoires de la Société d'Arcueil (²).

« J'ai fait voir dans ce Mémoire que les combinaisons des substances gazeuses les unes avec les autres, se font toujours dans les rapports les plus simples, et tels qu'en représentant l'un des termes par l'unité, l'autre est un ou deux ou au plus trois. Les contractions apparentes de volume qu'éprouvent les gaz en se combinant ont aussi des rapports simples avec le volume de l'un d'eux. »

Ne manquons pas de faire remarquer que la découverte de Gay-Lussac ne revêt dans son esprit aucun caractère philosophique. Les conceptions atomistiques, les relations entre le volume des gaz et leur poids ne le préoccupent pas. Sa mentalité, réfractaire à toute doctrine qu'il juge hypothétique, lui survivra longtemps encore dans la science française.

<sup>(1)</sup> Ann. de Chimie, t. XLIII, p. 137.

<sup>(2)</sup> Tome II, 1809, p. 206-234.

Un esprit imaginatif vit et établit la vérité féconde que Gay-Lussac se refusait à considérer. Amedeo Avogadro publia en 1811, dans le journal de De la Métherie, un travail intitulé : « Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons (1) . S'appuyant sur la découverte de Gay-Lussac, il conclut :

« Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses et le nombre des molécules simples ou composées qui les forment. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes.

» ... En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très aisément les masses relatives des molécules des corps qu'on peut avoir à l'état gazeux (²). »

On sait comment Avogadro fut amené à distinguer les molécules constituantes ou intégrantes (notre molécule) des molécules élémentaires (notre atome), et comment il avait trouvé ainsi, dès 1811, la solution de la difficulté qui devait entraver a doctrine pendant près de 50 ans.

Cependant la découverte de Gay-Lussac avait provoqué dans l'esprit de l'un de ses compatriotes des rapprochements semblables à ceux qu'avait émis Avogadro. Ampère écrivait en 1814 à Berthollet : (3)

« Vous savez que depuis longtemps l'importante découverte de M. Gay-Lussac sur les proportions simples qu'on observe entre les volumes d'un gaz composé et ceux des gaz composants, m'a fait naître l'idée d'une théorie qui explique les faits découverts par cet habile chimiste et les faits analogues observés depuis.

<sup>(1)</sup> Tome LXXIII, p. 58-76.

<sup>(2)</sup> D'après E. Graebe, Entw. d. Asogadro Theorie Journ. f. prakt., 2e série, t. LXXXVII, 1913, p. 147).

<sup>(3)</sup> Ann. de Chimie, 1814.

Des particules de tous les gaz, soit simples, soit composés, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre des particules est, dans cette supposition, proportionnel au volume des gaz.

"Une particule de l'eau sera composée d'une particule entière d'hydrogène et de la moitié d'une particule d'oxygène. Une particule de gaz ammoniac contiendra la moitié d'une particule d'azote et une particule et demie d'hydrogène.

On sait à quelle fortune était appelée l'hypothèse d'Avogadro-Ampère; nous suivrons ses vicissitudes dans la suite de cet ouvrage. Cependant cette proposition célèbre n'était, vers le moment de sa naissance, pas autre chose qu'une hypothèse. Elle ne pouvait être une loi, puisqu'elle avait sa source dans la loi des volumes gazeux qui, à cette époque, n'avait aucune prétention à la précision.

Nous verrons que plus tard seulement, et notamment avec Gerhardt. l'idée d'Avogadro et Ampère devint une règle, règle empirique éminemment féconde pour le classement des molécules organiques, mais qui ne nécessitait par l'établissement de la loi des volumes sur le terrain de la précision.

Enfin, dans ces dernières années, nous avons assisté au couronnement de près d'un siècle de recherches qui sont venues établir pour certains gaz l'exactitude pour ainsi dire parfaite de la loi de Gay-Lussac. La relation mise au jour par Avogadro et Ampère, de règle est dès lors devenue loi; étant plus générale, elle s'est même élevée au rang de loi fondamentale des gaz, réduisant la loi des volumes à un simple corollaire.

Il sortirait du cadre que nous avons assigné à cet Ouvrage de faire l'histoire de cette évolution; nous nous contenterons de donner quelques indications succinctes.

Gay-Lussac n'a pas seulement fait connaître la loi des combinaisons gazeuses, il a apporté lui-même l'un des premiers jalons au caractère de précision qu'elle devait acquérir plus tard, en découvrant la loi de dilatation des gaz. Dans une discussion à l'Institut, au sujet d'expériences de Prieur, où Laplace avait osé prédire que tous les gaz doivent se dilater également sous l'influence de la chaleur, il chargea Gay-Lussac de vérifier cette

prévision. On sait que, des recherches de ce dernier, sortit l'expression d'un volume gazeux à une température quelconque, connaissant ce volume à 0°,  $\rho^t = \rho^0 (1 + \alpha t)$ , et la détermination du coefficient.

La nouvelle loi était pour la température des gaz ce que la loi de Mariotte était pour la pression. Celle-ci devait faire l'objet des recherches d'un grand nombre de physiciens. Dulong et Arago (1850) concluaient notamment que l'air suit exactement la loi. Pouillet arrivait à la même conclusion pour les autres gaz qualifiés de permanents, tandis que les gaz liquéfiables lui apparaissaient comme s'écartant considérablement de la règle. Les recherches mémorables de Regnault apportèrent la certitude dans ce domaine; il enseigna notamment qu'aucun gaz ne suit rigoureusement la loi : entre 1 et 30 atmosphères, l'air et l'azote se compriment un peu plus, l'hydrogène un peu moins qu'elle ne l'exige. De plus, Regnault opérait expérimentalement la fusion des deux lois de pression et de température, déterminant avec précision la variation de pression par changement de température. La même distinction se faisait valoir dans ce dernier cas entre les gaz liquéfiables et ceux dits permanents.

Bien que les savants ne se soient jamais fait illusion sur la valeur objective de cette distinction, elle ne devait disparaître que par de longues recherches exécutées pendant la seconde moitié du xixe siècle et qui devaient avoir précisément pour objet les conditions de la liquéfaction. Andrews (1869) montra par ses travaux célèbres que la liquéfaction se fait dans une région parfaitement déterminée des courbes isothermiques, et découvrit les constantes critiques qui devaient opérer une véritable rénovation dans l'étude des gaz.

Ce résultat expérimental fut considérablement amplifié, une quinzaine d'années plus tard, par les considérations théoriques qu'introduisit M. Van der Waals. Partant de la conception cinétique des gaz, il fit valoir deux notions nouvelles : l'une, le covolume, représentant un multiple du volume réellement occupé au sein du gaz par les molécules matérielles : l'autre, une constante d'attraction moléculaire qui affecte la pression.

Dans l'équation brute des gaz, pv= RT, v est remplacé par (v-b) et p par  $\left(p+\frac{a}{c^2}\right)\cdot$ 

Pour arriver à la connaissance de ces deux valeurs a et b, on pouvait, par exemple, s'appuyer sur la connaissance des constantes critiques, valeurs que l'on peut déterminer expérimentalement. On a comparé alors, dans des écarts de pression considérables, le volume de certains gaz déterminé expérimentalement avec celui calculé à l'aide de la formule de M. Van der Waals. La concordance s'est trouvée parfaite.

Enfin, que les gaz soient difficilement ou facilement liquéfiables, on a imaginé de les comparer sous des états correspondants, c'est-à-dire dans des conditions (température, pression ou volume) respectivement éloignées également de leurs constantes critiques. Et, dans ces conditions, la loi d'Avogadro et Ampère est si bien une loi que l'on a pu, pour certains gaz tout au moins, déterminer par le volume les poids atomiques, et cela avec une précision telle qu'elle n'avait pas été dépassée par les analyses gravimétriques les plus parfaites.

Loi de Dulong et Petit. — Elle fut énoncée dans un Mémoire intitulé : « Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur », par MM. Petit et Dulong, présentées à l'Académie des Sciences le 12 avril 1819 (¹) :

« Persuadés, nous disent les auteurs, que certaines propriétés de la matière se présenteraient sous des formes plus simples et se laisseraient exprimer par des lois plus régulières et moins compliquées si l'on pouvait les rapporter aux éléments dont elles dépendent immédiatement, nous avons essayé d'introduire dans l'étude de quelques-unes de ces propriétés, qui paraissent plus intimement liées à l'action individuelle des molécules matérielles, les résultats les plus certains de la théorie atomistique. »

Ils fixent leur attention sur les propriétés qui dépendent de l'action de la chaleur et notamment sur les chaleurs spécifiques,

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., t. X, 1813, p. 395.

et, au cours des renseignements historiques qu'ils nous fournissent, ils citent ce qui suit :

« Suivant les idées de Dalton, les quantités de chaleur unies aux particules élémentaires des fluides élastiques seraient les mêmes pour chacun d'eux. On pourrait donc, en partant de la connaissance du nombre des particules contenues dans un même poids ou dans un même volume de différents gaz, calculer les chaleurs spécifiques de ces corps. C'est ce que M. Dalton a fait. Mais les nombres qu'il a obtenus, et ceux qu'on déduirait de plusieurs autres hypothèses mieux fondées sur la consititution des gaz, s'éloignent tant des résultats de l'expérience, qu'il est impossible de ne pas rejeter le principe sur lequel reposent ces déterminations que M. Dalton n'a d'ailleurs présentées que d'une manière purement théorique.

Dulong et Petit portèrent leurs recherches sur les éléments solides. On sait qu'elles les conduisirent à formuler la loi suivant laquelle :

« Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur (1). »

Cela revient à dire que le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est une constante. Celle-ci fut vérifiée sur 12 métaux et sur le soufre. Les poids atomiques adoptés par Dulong et Petit concordent, à la précision près, avec les nôtres, et la constante fut jugée très satisfaisante. Il convient toutefois d'ajouter que les auteurs se soni bornés à mentionner celles de leurs déterminations « sur lesquelles ils ne conservaient plus de doute ».

Dulong et Petit, dans un nouveau travail (²), établirent que la chaleur spécifique, entre o° et 350°, augmente avec la température. Neumann (³) et Avogadro (³) s'occupèrent aussi d'étendre les déterminations de chaleur spécifique; mais il faut arriver à Regnault, en 1840, pour voir étudier dans son ensemble la portée de la célèbre loi. Nous ne nous occupons ici que des

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 405.

<sup>(2)</sup> Journal de l'Ecole Polytechnique, t. IX.

<sup>(3)</sup> Pogg. Ann., t. XXIII, p. 1; d'après L. Meyer (édition française), p. 76.

<sup>(4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., t. LV, 1833, p. 80; t. LVII, 1834, p. 113.

recherches sur les éléments solides, les seules qui aient eu dans l'histoire une influence sur les tables de poids atomiques.

Au moment où Regnault (1) commençait ses recherches sur les chaleurs spécifiques, un certain nombre des éléments examinés par Dulong et Petit avaient vu se modifier leur poids atomique, en sorte que sur les 13 résultats donnés par eux, quatre étaient en discordance complète. Regnault accusait ses prédécesseurs d'avoir choisi leurs poids atomiques un peu arbitrairement en faveur de leur loi, et d'avoir omis de signaler l'arsenic et l'antimoine dont les déterminations étaient incompatibles avec elle.

Mais le scepticisme de Regnault s'effaça au cours de ses recherches. Il constatait que, pour les 23 éléments examinés dont les poids atomiques variaient de 200 à 1400, les chaleurs atomiques étaient comprises entre 38 et 42. Il ajoute que les résultats de l'expérience seraient probablement rigoureusement conformes à la loi de Dulong et Petit, si l'on pouvait, de la chaleur spécifique brute que nous connaissons seule, dégager la chaleur spécifique réelle, c'est-à-dire la chaleur spécifique privée de tous les travaux tels que la dilatation et le ramollissement, etc.

Nous signalerons plus loin les modifications que, sur la foi des chaleurs spécifiques, Regnault proposa pour l'argent et le bismuth ainsi que pour les métaux alcalins; elles furent d'ailleurs appuyées par des considérations d'isomorphisme. Pour le carbone, Regnault proposa 24 au lieu de 12, et consacra ainsi la valeur d'une objection à la loi de Dulong et Petit qui reste encore tout entière aujourd'hui.

La proposition de Regnault au sujet du carbone n'eut aucun succès; elle était en contradiction flagrante avec l'histoire de cet élément. Celui-ci devait être classé dans les exceptions; le bore et le silicium vinrent trouver place à côté de lui. Il. Kopp proposa d'éliminer encore quelques éléments, tels que le phosphore et le soufre, ne laissant dans une même classe que les éléments dits normaux.

Cependant d'autres expérimentateurs s'appliquèrent à vou-

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., t. LXXIII, 1840.

loir effacer les anomalies trop apparentes du carbone, du bore et du silicium. Les déterminations n'avaient été faites qu'entre 0° et 100°. H.-F. Weber (¹) détermina ces éléments jusque vers 1000°; la chaleur atomique variait de 1,5 à 5,5 sans atteindre la valeur dite normale de 6,4.

Cela n'empècha pas certains auteurs de déclarer que la chaleur atomique du carbone tend vers la normale. Cependant M. Le Chatelier (2) établit que la chaleur spécifique du graphite entre 250 et 1000° croît d'une façon rigoureusement proportionnelle à la température. Dans le même ordre d'idées, MM. Moissan et Gautier (3) trouvèrent pour le bore 3,3 sous 100° et 6,4 vers 400° en déclarant qu'il n'y a aucune raison de croire que la valeur s'arrête à ce chiffre.

Le Tableau suivant réunit quelques chaleurs atomiques de certains éléments, déterminées à de hautes températures :

ucinium	5,1	6, o	6,4	8,4	"	"
mpbidge).	o°	180	100°	400°	"	"
Plomb	5,4	6, o	//	8,3	″/	"
Bède).	O <sup>o</sup>	18°	"	300°	"	"
Or	6,25	11	"	//	7.45	"
Wiolle).	o°	"	"	"	10000	//
dladium	6,2	//	//	7,25	8,95	"
Wiolle).	00	//	"	500°	13000	"
Platine	6,2	//	"	"	9,0	"
Wiolle).	O°	"	"	"	$1500_{o}$	"
Fer (4)	/ //	6,25	"	8,3	12,1	10,6
onchon).	"	(o-100°)	11	(o-66o°)	(700-1000°)	(1100-1160")
Cobalt	6,25	"	//	8,1	11,95	"
onchon).	o°	//	//	(o-8oo°)	(900-1200°)	"
Nickel	6,4	"	6,9	8,25	8,5	"
onchon).	O <sup>o</sup>	"	200°	(450-7500)	(750-1050°)	"
aminium	15,4	6,05	//	7,8	"/	"
onchon).	l o°	"	"	(550°)	"	″
Argent	) "	"	"	//	8,2	"
onchon).	\ "	"		"	(8000)	"

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann., 1875, p. 154, 367.

<sup>(2)</sup> C. R. Acad. Sc., t. CXVI, p. 1051.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 926.

<sup>(4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 6e série, t. I, 1887, p. 33.

Loi de Mitscherlich. — Cette loi s'est introduite peu à peu dans la science à la suite de notions et de rapprochements que nous nous efforcerons de résumer d'après les cristallographes.

Romé de l'Isle (¹) a constaté en 1771 que les sulfates de cuivre et de fer peuvent se mélanger pour cristalliser. Leblanc et Vauquelin (²) montrèrent que, dans les aluns, on pouvait remplacer le fer par l'aluminium et la potasse par l'ammoniaque. Beudant (³) fit la première étude d'ensemble des mélanges isomorphes, et constata que le mélange de sulfate de fer monoclinique et de sulfate de zinc orthorhombique a tantôt la forme du premier, tantôt la forme du second; il détermina la teneur maximum de sulfate de fer que doit contenir le mélange pour présenter la forme de sulfate de zinc (⁴).

En 1819, E. Mitscherlich ( $^{\circ}$ ) publia un Mémoire « Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques ( $^{\circ}$ ) ». Citons les passages que nous regardons comme caractéristiques :

« L'oxygène, dans les acides phosphoreux et arsénieux, est à celui dans les acides phosphorique et arsénique comme 3:5; et dans le surphosphate et le surarséniate de potasse, l'oxygène de la potasse est à celui de l'acide comme 1:5, et à celui de l'eau de cristallisation comme 1:2. Ces sels sont composés du même nombre d'atomes ou volumes élémentaires, et ne diffèrent l'un de l'autre qu'en ce que le radical dans

<sup>(1)</sup> Essai de Cristallographie.

<sup>(2)</sup> Leblanc, De la cristallotechnie (Bull. Scc. philomat.). - · Vauquelin, Ann. de Chimie, 1797.

<sup>(3)</sup> Annales des Mines, 1797.

<sup>(</sup>i) F. Wallerant, L'isomorphisme et la loi de Mitscherlich (Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. VIII, 1906, p. 93).

<sup>(5)</sup> Eilhard Mitscherlich, né en 1794, succèda à Klaproth à l'Université de Berlin et mourut en cette ville en 1863. D'abord attiré par l'étude des langues orientales, il se dirigea ensuite vers les sciences naturelles et devint l'élève de Berzélius en 1819, peu après la publication du Mémoire qui nous occupe.

<sup>(6)</sup> Le Mémoire, présenté à l'Académie de Berlin le 9 décembre 1819, fut traduit dans Ann. de Chim. et phys., t. XIV, 1820, p. 172.

l'un est du phosphore et dans l'autre de l'arsenic. La forme cristalline de ces deux sels est la même....

» Il m'a paru qu'il s'ensuivait de leur composition chimique analogue et de leurs formes cristallines identiques, que si deux corps différents se combinent avec le mème nombre de volumes d'un autre, par exemple l'arsenic et le phosphore, chacun avec 5 atomes d'oxygène, et si ces deux combinaisons s'unissent avec un autre corps dans la même proportion, il s'ensuit, dis-je, que l'arséniate et le phosphate qui en résultent doivent avoir exactement la même forme : or c'est justement ce qui arrive.... »

Citons, parmi les rapprochements que fit Mitscherlich, les sulfates de manganèse, de cuivre, de fer, de cobalt, de zinc. de nickel, de magnésie, les carbonates de fer, de manganèse et de zinc, les sels de baryum, de strontium et de plomb.

Ce Mémoire de Mitscherlich fait à la lecture l'impression d'un essai. Beudant (¹) en exprima la pensée plus clairement que l'auteur lui-même, de la manière suivante :

« Un grand nombre de corps de nature différente sont susceptibles d'affecter les mêmes formes, et dans ce cas, quelle que soit la nature des principes constituants, ces corps sont composés du même nombre d'atomes élémentaires.

Beudant se livre à un examen attentif du Mémoire du savant allemand: il distingue, parmi les faits cités par lui, ceux se rapportant à des produits naturels de ceux ayant trait à des substances artificielles. Ces derniers, d'après Beudant, sont tous inexacts.

D'autres critiques, venant indirectement de Haüy, furent formulées (2); nous croyons inutile de nous y arrêter, puisqu'elles semblent avoir été admises par Mitscherlich, dont le second Mémoire débute comme suit (3):

« La lumière que la théorie des proportions constantes a répandue sur la chimie; les vues mécaniques par lesquelles

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., t. XIV, 1820, p. 326.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 305.

<sup>(3)</sup> Ibid., t. XIX, 1822, p. 350.

la philosophie atomistique rend raison des proportions fixes; l'essai que l'on a fait de ces vues pour se représenter les corps composés d'un nombre déterminé d'atomes, m'ont engagé à examiner le problème suivant :

- » Différents éléments combinés avec le même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs éléments ont-ils la même forme cristalline? L'identité de forme cristalline n'est-elle déterminée que par le nombre d'atomes? Cette forme réelle est-elle indépendante de la nature chimique des éléments?
- » Le hasard m'a conduit, dans mes premiers essais, sur une série de combinaisons qui fournissaient une réponse affirmative à toutes les questions précédentes, de sorte que j'ai été sur le point de regarder mes résultats comme une loi générale. J'avais d'abord opéré sur quelques sulfates simples et doubles, c'est-à-dire sur les sulfates de potasse, d'ammoniaque et de magnésie, de protoxyde de fer et de manganèse, d'oxyde de zinc, de cuivre, de cobalt et de nickel; mais ayant étendu mes recherches à des combinaisons de la même base avec d'autres acides qui, d'après la théorie atomistique, ont le même nombre d'atomes que l'acide sulfurique, ou à des combinaisons de l'acide sulfurique avec des bases qui ont une composition analogue, j'ai trouvé que cette identité de forme cristalline n'a pas nécessairement lieu. »

On voit que Mitscherlich n'est guère affirmatif, et il nous est permis de croire que l'influence de Berzélius ne fut pas étrangère à l'adoption des idées de son élève en tant que loi. Mitscherlich publia encore un troisième, puis un quatrième Mémoire sur le même objet (¹); leur titre suffirait à montrer qu'ils ne contiennent rien de particulièrement précis.

Cependant, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, la « loi de Mitscherlich » avait été invoquée pour certains rapprochements que nous devons considérer comme les fondations de notre système chimique. On allait faire plusieurs tentatives pour en établir après coup le bien fondé.

<sup>(1) 3</sup>º Mémoire : Sur les corps qui affectent deux formes cristallines différentes (Ann. de Chim. et de Phys., 1, NXIV, 1823, p. 264); 4º Mémoire : Sur la production artificielle des minéraux cristallisés (Ibid., p. 355).

D'après H. Kopp (1), on ne doit considérer comme isomorphes que des corps qui, sous une même structure cristalline, contiennent un même nombre d'atomes occupant le même volume ou à peu près.

Marignac (2) chercha à introduire un nouveau tempérament à la loi, en la restreignant aux cas où l'élément visé n'est pas accompagné d'un groupement d'atomes semblable ou isomorphe avec celui combiné à l'élément qui doit lui être comparé.

Les deux restrictions apportées à la loi de Mistcherlich ne paraissent pas avoir été suffisantes. M. F. Wallerant s'est attaché à définir avec précision la notion qui nous occupe; il en donne la définition suivante :

« Des corps sont isomorphes quand, ayant des compositions chimiques analogues, ils ont les mêmes formes cristallines et sont susceptibles de se mélanger en proportions variables pour cristalliser (3) ».

Comme le dit l'auteur, une bonne définition doit reposer sur une propriété nécessaire et suffisante. Nous pourrons ajouter que si la composition chimique intervient dans cette définition, il est bien difficile de concevoir comment la loi en question peut permettre de déterminer cette même composition chimique (4).

## V. - Berzélius et les poids atomiques.

Nous avons laissé l'étude des proportions chimiques au moment où Dalton avait établi la théorie atomique sur une base inébranlable. Avec moins de génie peut-être, mais avec un métier plus sûr, des aptitudes plus chimiques, une persévérance inlassable, et surtout avec une autorité qu'il s'était

<sup>(1)</sup> Lieb. Ann., 36, I, 1841.

<sup>(2)</sup> C. R. Acad. Sc., 1865.

<sup>(3)</sup> F. Wallerant, L'isomorphisme et la loi de Mitscherlich (Ann. de Chimie et de Phys., 8e série, t. VIII, 1906, p. 94).

<sup>(4) (</sup>Voir aussi Dictionnaire de Chimie de Wurtz, 2° Supplément, art. Isomorphisme par M. G. Friedel (Paris, Hachette, 1906).

habilement acquise, Berzélius va se charger d'appliquer à tous les domaines de la chimie cette découverte fondamentale.

Il ne sera pas sans intérêt de lui demander tout d'abord l'origine de ses idées :

« Devant publier un Traité élémentaire de chimie, je parcourus, entre autres ouvrages qu'on ne lit pas généralement, les Mémoires de Richter, dont il a été parlé plus haut. Je fus frappé des lumières sur la composition des sels et sur la précipitation des métaux l'un par l'autre que j'y trouvai et dont on n'avait encore tiré aucun fruit. Il résulte des recherches de Richter qu'au moven de bonnes analyses de quelques sels. on pourrait calculer avec précision la composition de tous les autres. J'en donnai un aperçu dans mon Traité élémentaire, 1. I, p. 398 de la première édition de 1807, et je formai en même temps le projet d'analyser une série de sels, moyennant quoi il serait superflu d'examiner les autres. Il est évident que, si l'on analyse tous les sels formés par un acide, par exemple par l'acide sulfurique avec toutes les bases, et ceux formés par une base, par exemple la baryte avec tous les acides, on aura les données nécessaires pour calculer la composition de tous les sels formés par une double décomposition en conservant leur neutralité. Pendant l'exécution de ce projet, la composition des alcalis fut découverte par M. Davy. Je trouvai, ainsi que d'autres chimistes, que l'ammoniaque laissait sur le pôle négatif de la pile électrique un corps jouissant des propriétés d'un métal, et j'en conclus que cet alcali devait être considéré comme un oxyde, dont la quantité d'oxygène, quoiqu'il fût impossible de la constater par une expérience directe, devait être calculée d'après les phénomènes de la précipitation des métaux dont nous venons de parler. L'étude de ces phénomènes devait donc faire partie de mes expériences; et lorsque j'eus connaissance des idées de Dalton sur les proportions multiples, je trouvai, dans le nombre des analyses, dont j'avais déjà les résultats, une telle confirmation de cette théorie, que je ne pus m'empècher d'examiner lesdits phénomènes; et ce fut ainsi que le plan de mon travail sur une partie d'abord très limitée des proportions chimiques, s'agrandit peu à peu, et embrassa

finalement les proportions dans toute leur étendue. dont j'étais loin de me faire une juste idée en commençant mes expériences. Elles donnèrent d'abord des résultats bien différents de ceux auxquels je croyais devoir m'attendre. A force de les répéter et d'y employer des méthodes variées, je m'aperçus des fautes commises; éclairé par l'expérience de mes propres erreurs, et à l'aide de meilleurs procédés, je parvins à trouver une grande correspondance entre le résultat des analyses et les calculs de la théorie. La comparaison de ces résultats développa successivement de nouvelles vues, qui demandaient à être vérifiées, en sorte que le travail augmenta d'étendue, et peut-être aussi d'importance (¹). »

Cette citation nous paraît très importante comme document historique, car elle semble être l'origine de l'importance, exagérée à notre avis, que la plupart des historiens ont attribuée au caractère philosophique de l'œuvre de Berzélius aux dépens de celle de Dalton. Ce n'est pas qu'il veuille la dénigrer, « elle est un des plus grands pas de la chimie (²) ». Mais il cantonne son prédécesseur dans les proportions multiples :

« Néanmoins, c'est à Dalton qu'est dù l'honneur de la découverte de cette partie des proportions chimiques que nous appelons les proportions multiples, qu'aucun de ses prédécesseurs n'avait observées. Elles font, pour ainsi dire, la base des proportions chimiques; mais elles n'en constituent point toute la théorie, et ne suffisent pas pour déterminer les phénomènes des proportions chimiques, tels que nous les avons observés, comme on le verra plus bas (3). »

Cette manière d'envisager l'œuvre de son génial devancier lui fait méconnaître la véritable portée de sa découverte du symbole. Parlant des signes de l'alchimie, il dit:

« Mais quoique ces signes, il faut l'avouer, fussent bien choisis, ils n'étaient guère utiles; car il est plus aisé d'écrire un mot

<sup>(1)</sup> J.-J. Berzélius, Essai sur la théorie des proportions chimiques. p. 16, Paris, Mequignon-Marvis; 1819.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 12.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 13.

en abrégé que de dessiner une figure, qui d'ailleurs, pour être aisément remarquée, doit être plus grande que les caractères ordinaires de l'écriture. En proposant ici d'autres signes, je chercherai à éviter ces inconvénients. Je dois cependant faire observer que ces nouveaux signes ne sont pas créés dans la vue de les placer, comme les anciens, sur les vases de laboratoire, mais qu'ils ont pour objet de faciliter l'expression des proportions chimiques et de nous mettre en état d'énoncer brièvement et avec facilité le nombre d'atomes élémentaires qui se trouve dans un composé. Lorsque nous aurons déterminé le poids relatif des atomes des corps simples, nous pourrons, au moyen de ces signes, exprimer le résultat de chaque analyse d'une manière à la fois simple et aisée à retenir (¹).»

Nous avons suffisamment insisté dans le Chapitre précédent sur le caractère de la découverte de Dalton, pour ne pas à reprendre ici une discussion de priorité. Constatons seulement que les passages que nous venons de citer semblent démontrer que Berzélius lui-même est l'auteur du malentendu qui a trop longtemps prévalu au sujet de la découverte du symbole.

Cependant, pour arriver à formuler les combinaisons chimiques, Dalton avait été amené à formuler une règle de simplicité, d'ailleurs tout arbitraire. Il classait de cette manière, en divers ordres, les atomes simples et composés.

Cette règle de simplicité, nous allons la voir reprise par son successeur. Mais, comme tout bon professeur, le savant suédois va lui donner un nom : ce sera la théorie corpusculaire (2):

« Lorsque des atomes de deux corps différents sont combinés, il en résulte un atome composé, où nous supposons que la force qui produit la combinaison surpasse infiniment l'effet de toutes les circonstances qui peuvent tendre à séparer mécaniquement les atomes unis. Cet atome composé doit être considéré comme aussi mécaniquement indivisible que l'atome élémentaire.

» Ces atomes composés se combinent avec d'autres atomes

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 110.

<sup>(2)</sup> Essai cur la théorie des proportions chimiques, p. 26. Paris, 1819.

composés, d'où il résulte des atomes plus composés encore. Lorsque ceux-ci se combinent avec d'autres, ils produisent des atomes d'une composition encore plus compliquée. Il est essentiel de distinguer ces divers atomes. Nous les diviserons en atomes du premier, du second, du troisième ordre, etc. Ceux du premier ordre sont composé d'atomes simples élémentaires; ils sont de deux espèces : organiques et inorganiques. Ceux-ci ne contiennent jamais que deux éléments; les autres en contiennent toujours au moins trois. Les atomes composés, du second ordre, naissent des atomes composés du premier ordre; les atomes du troisième, de ceux du second; etc. Par exemple. l'acide sulfurique, la potasse, l'alumine et l'eau, sont tous des atomes composés du premier ordre, parce qu'ils ne contiennent que le radical et l'oxygène; le sulfate de potasse et le sulfate d'alumine sont des atomes composés du second ordre; l'alun sec. qui est une combinaison de ces deux derniers sels, offre un exemple d'un atome du troisième ordre; et enfin, l'alun cristallisé, contenant plusieurs atomes d'eau, combinés à un atome de sulfate double, peut être cité comme un exemple d'atomes composés du quatrième ordre. On ne sait pas encore jusqu'à quel nombre les ordres peuvent s'élever. L'affinité entre les atomes composés décroît d'une manière bien rapide, à mesure que le nombre des ordres augmente, et le degré d'affinité qui existe encore dans les atomes du troisième ordre est le plus souvent trop faible pour pouvoir être aperçu dans les opérations promptes et troublées de nos laboratoires. Cette affinité ne se manifeste pour l'ordinaire que dans les combinaisons qui se sont formées pendant que le globe passait lentement et tranquillement à l'état solide, c'est-à-dire dans les minéraux. Pour bien connaître leur nature, il serait important de savoir jusqu'où peut aller la combinaison des atomes composés, et quel est le dernier ordre. Quant aux atomes composés organiques, on ignore également en combien d'ordres différents ils peuvent se combiner, soit entre eux, soit avec des atomes composés inorganiques. »

On trouvera peut-être ces développements assez creux. Le point de vue de Berzélius est surtout professoral. « En traitant les sciences, il nous faut toujours une théorie, pour ranger nos idées dans un certain ordre, sans lequel les détails seraient trop difficiles à retenir  $(^1)$ . »

Berzélius divise les combinaisons d'atomes élémentaires en organiques et inorganiques, et classe ces derniers en deux séries : 1º un atome d'un élément se combine avec 1, 2, 3', etc. atomes d'un autre élément; 2º deux atomes d'un élément se combinent avec trois atomes d'un autre élément. Au sujet de cette dernière classe, Berzélius émet les considérations suivantes, que l'on doit considérer comme la cheville ouvrière de tout son système de 1818 :

« Cette combinaison peut avoir lieu dans tous les cas où, par exemple, la quantité d'oxygène absorbé par un radical, dans deux degrés voisins d'oxydation, est dans le rapport de 1 et 1,5, comme dans le soufre et le fer. Si le premier oxyde est un composé d'un atome de radical, combiné avec un atome d'oxygène, le second doit contenir deux atomes de l'un sur trois atomes de l'autre. Cependant, les chimistes qui ont tâché de déterminer le nombre des atomes élémentaires dans les oxydes, donnent une autre explication de ce phénomène, en jugeant probable que le fer ainsi que le soufre ont un degré inférieur d'oxydation inconnu, lequel est composé d'un atome de chaque élément; d'où il résulte que, dans les degrés en question, un atome radical doit être combiné avec deux ou trois atomes d'oxygène (²). »

« Rien ne prouve d'ailleurs, ajoute-t-il, que les combinaisons les plus fréquentes se font atome pour atome.

» D'autre part, rien n'exclut la possibilité d'un atome composé de premier ordre, dans lequel deux molécules d'un élément seraient combinés avec trois d'un autre. Mais on n'en aura pas la preuve jusqu'à ce que la chimie ait pu déterminer les limites de la capacité de combinaison de chaque corps élémentaire; et si, en attendant, l'on commettait l'erreur de rauger un pareil atome parmi ceux qui ne contiennent qu'une molé-

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 19.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 30.

cule de chaque élément, il n'en résulterait aucun inconvénient (1). »

Cette manière de voir faisait écrire à Berzélius Fe O<sup>2</sup> et Fe O<sup>3</sup>; mais nous le verrons, en 1826, revenir sur cette opinion et adopter Fe O et Fe<sup>2</sup> O<sup>3</sup>.

Pour compléter la théorie corpusculaire ainsi comprise, il allait engager la science des proportions chimiques dans une voie nouvelle. Il l'y maintiendra peut-être avec plus d'obstination que de raison, mais ses successeurs y trouveront plus tard des principes tout à fait rationnels de classification et de notation.

Il s'agit ici de la « théorie des volumes ». Pour préciser son rôle, rappelons d'abord sur quels exemples Gay-Lussac avait basé la loi des combinaisons gazeuses. Nous les formulerons par notre notation moderne :

Nous verrons que Berzélius se prive, par les idées qu'il professe à cette époque, de plusieurs des faits invoqués par Gay-Lussac, mais cela n'en donne que plus de valeur à son sens chimique, appelé à établir un rapport resté toujours valable entre le volume et l'atome.

« L'expérience (3) vient de démontrer que de même que les éléments se combinent dans des proportions fixes et multiples,

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 31.

<sup>(2)</sup> Nous empruntons ces exemples à un résumé du Mémoire de Gay-Lussac paru dans le *Journal des Mines*, t. XXV (1809, I), p. 62. Nous y avons remplacé 100 par 1<sup>vol</sup>.

<sup>(3)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimique, 1819, p. 17.

relativement à leur poids, ils se combinent aussi d'une manière analogue, relativement à leur volume, lorsqu'ils sont à l'état de gaz; en sorte qu'un volume d'un élément se combine, ou avec un volume égal au sien, ou avec 2, 3, 4 et plus de fois son volume d'un autre élément à l'état de gaz. En comparant ensemble les phénomènes connus des combinaisons de substances gazeuses, nous découvrons les mêmes lois de proportions fixes, que celles que nous venons de déduire de leurs proportions en poids; ce qui donne lieu à une manière de se représenter les corps qui doivent se combiner à l'état de gaz. Je l'appellerai théorie des volumes, pour la distinguer de la théorie corpusculaire, où les corps sont représentés à l'état solide. Les degrés de combinaisons sont absolument les mêmes dans ces deux théories; et ce qui dans l'une est nommé atome, est dans l'autre appelé volume.

» Plusieurs sayants ont élevé des doutes sur l'identité des atomes et des volumes; mais comme les deux théories ne sont que des manières de se représenter les éléments qui se combinent, afin de mieux comprendre les phénomènes, et que l'on n'a pas la prétention d'exposer ce qui se passe réellement dans la nature, elles sont bonnes si elles donnent les plus simples explications. Or ce ne serait point là le mérite de celle ou l'on considérerait l'atome et le volume comme des fractions l'une de l'autre. On a, par exemple, admis que l'eau est composée d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène; mais comme elle contient deux volumes de ce dernier gaz sur un volume du premier, on en a conclu que dans l'hydrogène et les substances combustibles en général, le volume n'a que la moitié du poids de l'atome, tandis que dans l'oxygène le volume et l'atome ont le même poids. Ceci n'étant qu'une supposition gratuite, dont la justesse n'est pas même susceptible d'examen, il me paraît plus simple et plus conforme à la vraisemblance d'admettre le même rapport de poids entre le volume et l'atome dans les corps combustibles que dans l'oxygène, puisque rien ne fait soupçonner qu'il y ait entre eux une différence. En considérant l'eau comme composée de deux atomes de radical et d'un atome d'oxygène, la théorie corpusculaire et celle des

13

volumes s'identifient: en sorte que leur différence ne consiste que dans l'état d'agrégation où elles représentent les corps.

Connaissant maintenant les principes généraux sur lesquels Berzélius base ses deux « théories » corpusculaires et des volumes, nous allons chercher à illustrer par quelques exemples l'application qu'il en a faite pour dresser sa Table de 1818.

Tout d'abord il prend comme point de départ, non par H = 1, comme son prédécesseur Dalton, mais 0 = 100; et en cela il se montre moins philosophe, mais expérimentateur mieux avisé. A cette époque en effet, et surtout pour Berzélius qui méconnaissait encore la nature élémentaire du chlore, l'oxygène pouvait être considéré comme l'élément vital de semblables travaux; toutes les données expérimentales et spéculatives du savant suédois, en ce qui concerne les proportions chimiques, sont appuyées sur les oxydes. En adoptant l'oxygène comme unité de sa Table, il lui conserve son caractère analytique. Mais ce ne pouvait être qu'en attendant : plus tard, lorsque les analyses auront donné à la Table des poids atomiques tout son caractère expérimental, il n'v aura plus d'inconvénient à ce que les chimistes reviennent au point de départ de Dalton, H = 1, réhabilitant ainsi la conception du père de la théorie atomique, qui avait eu l'idée ingénieuse et séduisante de donner l'unité de poids à l'élément le plus léger de la nature.

Nous connaissons les idées de Berzélius sur le chlore et l'azote; il sera curieux de voir comment il les fait entrer dans le tableau.

Il signale que le muriate d'argent contient 19,0966 d'acide muriatique et 80.9034 d'oxyde d'argent. Ce rapport nous conduirait à peu près à notre poids atomique actuel, et cela par les considérations les plus simples de celles qui avaient été énoncées d'abord par Dalton, et qui guidaient après lui Berzélius. Mais nous savons que le savant suédois se refusait, en 1818, à considérer le chlore comme un élément. Quelles vicissitudes n'eût-il pas évité aux proportions chimiques si, plus clairvoyant, il avait appliqué au chlorure d'argent les idées qui lui servaient de guide pour les oxydes? Ce n'est pas tant le chlore qui aurait bénéficié de cet état d'esprit, mais l'argent qui devait être l'un

## Table des poids atomiques de Berzélius.

#### 1818.

Poids de Berzélius			F2	D. 11
Symboles.	0 = 100.	0 = 16.	Formules de Berzélius.	Poids et formule- actuels.
0	100	16		
Muriaticum .	142,65			
Cl?	221,325	35, 11		
Fluoricum	75,03			
Vitricum	77,26			
S	201,165	32, 2	$SO^2$ , $SO^3$	32,07 SO2, SO3
Ph	392,30	62,7	PO3, PO5	31,04P2O3, P2O3
B	69,655	11.1		11,0
C	75,33	12,05	$CO, CO^2$	
Н	6,2175	0,99		
Se	495,91	79,34		79,2
As	940,77	150,52	As O <sup>3</sup> , As O <sup>3</sup>	71.96
Mo	596.8	95,5	Mo O, Mo O <sup>2</sup>	96,0
Te	806, 15	129,0		127,5
P1	1215,226	194,1		195,2
Ch	703,638	112,6	$\mathrm{Ch}\mathrm{O}^3,\;\mathrm{Ch}\mathrm{O}^6$	52,0 Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , Cr O <sup>3</sup>
W	1207,689	193,2		184,0 .
Sb	7 * *	258,0		120,2
Si	296.42	47.4	Si O <sup>3</sup>	28,3 Si O <sup>2</sup>
Au	2486,0	397.7		197.2
Pa	1407,5	225,2		106,7
Hg	,	405.0	$Hg \Theta$ , $Hg \Theta^2$	200,6 Hg <sup>2</sup> O, HgO
Cu		126,6	CuO, CuO <sup>2</sup>	63,57 Cu <sup>2</sup> O, CuO
Ni	739,51	128.3		58,68
Sn	1470,58	235,3	Sn O2, Sn O4	119,0 SnO, SnO <sup>2</sup>
Pb	2589,0	414.2	Pb O2, Pb O3, Pb O4	207, 1 PbO, Pb2O3, Pb
Fe	678,43	108.5	Fe O <sup>2</sup> , Fe O <sup>3</sup>	55,84 FeO, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>
Zn.,	806, 45	129.0		65,37
Mn	711,575	113.8	MnO2, MnO3, MnO3	54,93 MnO, Mn <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , Mn
Al.,	342,33	54.7	A1 O3	27, t Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>
Mg	316,72	<b>5</b> 0.7		24,32
Ca	512,06	81.9		.ίο, ο
Na	581,87	93,1		23,00
\g		432.5		107,88
Bi	1773.8	284 4	Bi ()2	208,0 Bi <sup>2</sup> O <sup>3</sup>

des derniers éléments à rentrer dans l'ordre universellement admis aujourd'hui.

Cependant, malgré sa fausse conception, et par un curieux concours de circonstances, Berzélius arrive à un poids atomique du chlore proche du nôtre :

« Dans les combinaisons neutres de l'acide muriatique avec les bases, l'oxygène de l'acide ne peut être un multiple de l'oxygène de la base par aucun nombre entier que 2 ou 1; mais si l'acide muriatique est M + 2 O, ses degrés d'oxydation suivants sont, d'après les analyses, M + 30, M + 40, M + 60. M + 80. L'acide muriatique suroxygéné est-il M + 90 ou M + 10 O, c'est ce qui n'est pas encore bien déterminé. Il est donc probable que l'acide muriatique est formé de deux atomes d'oxygène et d'un atome de radical. Dans ce cas, en calculant la composition de l'acide d'après celle du muriate d'argent. qui est 19,0966 acide muriatique et 80,9034 oxyde d'argent. l'atome du radical de l'acide muriatique doit peser 142,65. Si l'on aime mieux supposer que l'acide muriatique oxygéné est un corps simple, le chlore, et que l'oxygène qu'il laisse dégager en se combinant avec les bases, provient de ces dernières, on obtiendra le poids du chlore de la manière suivante : on ajoutera trois atomes d'oxygène = 300 au poids du radical de l'acide muriatique, ce qui fera 442,65 pour deux volumes de chlore: ainsi la moitié de ce nombre ou 221,325 sera le poids de l'atome (1). »

Après le muriaticum, le nitricum provoque chez Berzélius les considérations suivantes :

« L'expérience qui paraît donner les nombres les plus exacts. pour en déduire le poids de l'azote et de son prétendu radical le nitricum, est sans doute la décomposition du nitrate de plomb au feu. Cent parties de ce sel ont donné jusqu'à 67,31 d'oxyde de plomb. Les 32,69 p. d'acide nitrique contiennent six fois l'oxygène de l'oxyde en plomb, en considérant l'azote comme composé d'un atome de nitricum et d'un atome d'oxygène, et cinq fois en le considérant comme un corps simple. Il en résulte

<sup>(1)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques, Paris, 1819, p. 124.

que le poids de l'atome du nitricum est 77.26, et celui de l'azote 177.26. On a généralement admis 0.96913 pour la pesanteur spécifique du gaz azote; ce qui rendrait l'atome plus léger. Mais, en considérant bien toutes les difficultés à vaincre dans la pesée des gaz, j'ai cru devoir préférer l'expérience que je viens de citer, comme base des calculs. J'ai représenté l'acide nitrique dans mes Tables par N + 6 O. Il est clair que si l'on veut le considérer autrement, il suffit, dans le calcul, d'ajouter le poids d'un atome d'oxygène, c'est-à-dire 100, au nitricum, pour le convertir en azote; mais si l'on veut être conséquent, il faut que le total soit pris pour deux atomes d'azote, puisque 177,26 p. d'azote étant combinées avec 100 p. d'oxygène, le volume de l'azote à l'état de gaz est le double de celui de l'oxygène : alors le volume de l'azote pèsera 88,63 (¹). »

Tout inexactes que soient les conceptions de Berzélius, ces considérations sur le muriaticum et le nitricum nous montrent quelle place il donne à la théorie des volumes. D'une manière un peu arbitraire peut-être au regard de la science de son époque, mais qui s'est motivée et solidement établie depuis, il prend deux volumes d'hydrogène comme base de sa théorie des volumes. C'est qu'il considère seulement les oxydes; et nous le verrons maintenir ce point de vue plus tard malgré les objections graves qu'il supporte.

Quoi qu'il en soit, la conséquence immédiate est la formule de l'eau que, seul à son époque, il regarde, comme nous, formée de de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. C'est le poids atomique de l'oxygène fixé à 16 pour H = 1.

Il semble que cette formule de l'eau ait eu une grande influence sur l'esprit de Berzélius, bien qu'il ne l'avoue pas d'une manière explicite; nous le verrons rattacher beaucoup d'oxydes métalliques à ce même type, sans avoir d'ailleurs aucune raison de volume pour motiver cette tendance.

Après l'oxygène, les deux éléments les plus importants pour le système de Berzélius sont le soufre et le carbone. Il a le mérite de leur avoir attribué, il y a 100 ans, des poids atomiques

<sup>(1)</sup> Loc. cit, p. 123.

auxquels on est revenu après bien des vicissitudes. Ses raisons sont très solides et bien moins doctrinales qu'on pourrait le croire.

« Lorsque le gaz oxigène prend ce qu'il lui faut de carbone pour se convertir en gaz oxide de carbone, son volume en est justement doublé; et jusqu'ici l'expérience ayant prouvé que les corps gazeux, en se combinant, conservent leur volume ou se condensent, mais que jamais, dans ce cas, ils ne se dilatent. l'augmentation de volume qui a lieu ici ne peut pas être attribuée à la dilatation du gaz oxigène; elle doit provenir de l'addition d'un volume de carbone, et, par conséquent, cette combinaison consiste dans un volume ou atome de chaque élément. Cependant l'oxide carbone pourrait aussi contenir deux atomes de carbone sur un d'oxigène, dans le cas où ces deux gaz, en se combinant, se fussent condensés d'une quantité égale au demivolume du carbone. C'est ainsi que, par exemple, un volume de gaz oxigène qui se combine avec deux volumes d'hydrogène. produit deux volumes de vapeur d'eau, tandis que la combinaison se condense d'un volume d'hydrogène. Puisque l'oxide de carbone prend la moitié de son volume de gaz oxigène pour passer au degré suivant d'oxidation, l'acide carbonique, il faut que ce dernier soit composé d'un atome de carbone et de deux d'oxigène (1). En examinant les carbonates, on trouve que l'acide carbonique contient deux fois autant d'oxigène que la base qui le neutralise, et que dans les sels avec excès d'acide, il en contient quatre fois autant (2). »

On voit que dans cette démonstration Berzélius part de la composition volumétrique de l'oxyde de carbone, fait qu'il importe précisément d'établir. N'est-il pas permis de supposer, d'après cela, qu'il se laissait encore guider par le principe de Dalton? Son application n'était pas neuve; et pourquoi la

 $<sup>(^1)</sup>$  Les faits sur lesquels Berzélius base son argumentation sont :

<sup>1</sup>º Transformation de l'oxygène en acide carbonique sans changement de volume (Lavoisier).

 $<sup>2^0</sup>$  Dans l'eudiomètre,  $2^{\rm vol}$  d'oxyde de carbone se combinent à  $1^{\rm vol}$  d'oxygène pour donner  $2^{\rm vol}$  d'acide carbonique.

<sup>(2)</sup> Loc. cit., p. 126.

répudier, puisque 30 ans plus tard, la loi des séries homologues de Gerhardt ne sera au fond que la manifestation de la même idée?

Le cas du soufre est plus instructif au regard des idées propres à Berzélius :

« Lorsqu'un métal sulfuré s'oxide, et qu'il se forme un sel neutre, le soufre prend, pour composer le sulfite, deux fois, et pour composer le sulfate, trois fois autant d'oxigène que le métal pour former l'oxide. Si donc le métal en prend un atome, le soufre en prend deux ou trois pour former le sulfite ou le sulfate; et si le métal a pris, dans l'oxide, autant de particules d'oxigène qu'il en contenait précédemment de soufre, l'acide sulfurique doit être composé d'un atome de soufre et de trois atomes d'oxigène. On trouve que cela est en effet, puisque, à peu d'exceptions près, le degré de sulfuration qu'un métal affecte par préférence, comparé avec le degré d'oxidation qu'il est le plus enclin à former, donne absolument le même rapport entre le poids du soufre et de l'oxigène, qui v sont combinés, que celui qui résulte de l'analyse de l'acide sulfurique, si on le regarde comme composé de S + 3 O. Par exemple, 100 parties d'argent se combinent avec 7,3986 parties d'oxigène et avec 14,9 parties de soufre; mais si ce sont autant d'atomes, le poids de l'atome de soufre sera à celui de l'atome d'oxigène comme 100 à 210,16. Cent parties de plomb prennent 7,725 d'oxigène et donnent 1 6,44 de sulfate de plomb, où l'oxigène de l'acide est le triple de celui de l'oxide de plomb; en conséquence l'acide sulfurique qui s'est formé se compose de 23,175 oxigène et de 15,54 soufre; mais si ces parties d'oxigène en comprennent trois atomes, et que celles de soufre ne contiennent qu'un atome de soufre, il s'ensuivra  $\frac{23,175}{3}$ : 15,54:: 100: 201,165. La particule de soufre pèse donc 201,165; l'acide sulfurique est formé de S + 3 O et l'acide sulfurique de S + 2 O (1). »

Le principe, si important dans son œuvre, que Berzélius invoque ici, est appelé par certains auteurs loi de Berzélius:

Dans les oxysels, il existe toujours un rapport simple entre

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 122.

l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide (¹). Nous avons vu Wurtz (²) attribuer à Richter la découverte de ce principe.

En jetant les yeux sur le tableau qui accompagne ce volume (p. 312), le lecteur pourra voir que les éléments que nous venons de passer en revue (O. H. C. S.) sont à peu près les seuls qui se soient maintenus tels que Berzélius les a déterminés en 1818. Si l'un ou l'autre élément concorde encore, les arguments invoqués à l'époque sont considérés aujourd'hui comme sans valeur. Nous allons puiser encore dans l'œuvre du chimiste suédois quelques renseignements pour continuer notre étude.

Pour le phosphore, il attribue à ses deux principaux oxydes que nous écrirons P<sup>2</sup> O<sup>3</sup> et P<sup>2</sup> O<sup>3</sup>, les formules PO<sup>3</sup> et PO<sup>3</sup>. De même pour l'arsenic. Mais c'est « provisoirement — [3] qu'il adopte cette « supposition » (4) qui visiblement le séduit par la simplicité des formules.

Pour le chrome, que nous verrons jouer plus tard un rôle très important dans la question des proportions chimiques. on voit que l'acide chromique contient deux fois autant d'oxigène que l'oxide et trois fois autant que la base dont il est neutralisé. Il s'ensuit que l'oxide doit contenir trois et l'acide six atomes d'oxigène (3) ». Berzélius écrirait donc CrO3 et CrO6, ce que nous formulons Cr2 O3 et CrO3.

Mais, ce qui est curieux, c'est que le voisin du chrome, le molybdène, aux combinaisons duquel nous attribuons le même type, possède dans la Table de 1818 le même poids atomique qu'aujourd'hui.

« Les expériences faites pour constater la capacité de saturation de l'acide molybdique, font connaître qu'il contient trois fois autant d'oxigène que la base qui le neutralise; d'où l'on doit conclure qu'il contient aussi trois atomes d'oxigène. Il est composé de 100 parties de molybdène et de 50,12 d'oxygène;

<sup>(1)</sup> Pelouze et Fremy, Traité de Chimie (3° édition, Paris, Masson, 1855-1865; 6 vol.), t. I, p. 24.

<sup>(2)</sup> Théorie atomique, p. 13.

<sup>(3)</sup> Théorie des proportions chimiques, Paris, 1819. p. 131, ligne 2.

<sup>(4)</sup> *Ibid.*, p. 126, ligne 15.

<sup>(5)</sup> Ibid., p. 132.

ce qui indique que l'atome de molybdène pèse 596,8. Ce nombre s'accorde assez avec l'analyse du sulfure de molybdène, qui a fait voir que le nombre des atomes de soufre qu'il contient est égal aux deux tiers de l'oxigène; en sorte qu'il est formé de Mo  $\pm$  2 S. On n'a pas encore examiné la composition de l'acide molybdeux; mais il me paraît certain qu'il est composé de Mo  $\pm$  2 O, et que l'oxide de molybdène l'est de Mo  $\pm$  0 (1).

Berzélius invoquera plus tard en faveur d'un nouveau poids atomique du chrome la capacité de saturation qu'il fait valoir ici pour Mb O<sup>3</sup>.

Tous les autres éléments de la Table de 1818, telle que nous l'avons dressée sur les données du savant suédois, ont eu leur poids atomique dédoublé par la suite, sauf les métaux alcalins et l'argent qui ont été réduits au quart et le bismuth aux deux tiers. Sans nous attarder à examiner chacun d'eux, nous choisirons seulement les plus caractéristiques, pour nous faire apprécier les raisons de Berzélius.

L'un des plus importants est le cuivre. Nous formulons ses deux oxydes  $Cu^2O$  et Cu|O, tandis que Berzélius écrivait Cu|O| et  $Cu|O^2$ .

« Le cuivre a deux oxides, dont la quantité relative d'oxigène est comme 1 à 2. Nous avons considéré les oxidules de platine, de rhodium, d'or et de mercure comme composés d'un atome de radical et d'un atome d'oxigène. L'oxidule de cuivre appartient évidemment à la classe des corps oxidés qui se distinguent par une plus faible affinité pour les acides dans leur premier que dans leur second degré d'oxidation, et par la facilité avec laquelle ces oxidules, dans certaines circonstances, déposant une partie du radical à l'état métallique, passent au degré d'oxidation qui a le plus forte affinité pour les acides. Je dois rappeler ici qu'il est possible que la plupart d'entre eux soient composés de deux atomes de radical sur un atome d'oxigène, ce qui est cause peut-être que l'un des atomes du radical tend à se séparer. Si cette conjecture était juste, il s'ensuivrait que l'oxide de carbone contient aussi deux atomes de radical:

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 131.

que l'acide sulfureux, l'acide carbonique, l'acide muriatique. et d'autres encore, contiennent un atome de radical et un atome d'oxigène; que l'acide sulfurique, l'acide molybdique, etc., contiennent trois atomes d'oxigène sur deux de radical. En comparant les deux modes d'envisager cet objet, on trouve des circonstances qui parlent en faveur de l'un et de l'autre. Il m'a cependant paru qu'elles étaient plus favorables à l'idée que ces oxides contiennent un atome de radical sur plusieurs atomes d'oxigène, non seulement parce que nous voyons que, dans les combinaisons d'atomes composés, la partie électro-négative a une tendance évidente à y mettre plusieurs atomes pour un du principe constituant électro-positif, mais encore parce que les formules qui résultent lorsque ces oxides forment des molécules composées du troisième et du quatrième ordre, deviendront plus compliquées s'ils contiennent deux atomes du radical; parce que l'oxidule d'or contiendrait trois atomes de radical sur un d'oxigène; parce que le seul sulfure de cuivre connu jusqu'à présent, est proportionnel à l'oxidule de cuivre, et devrait, par conséquent, contenir aussi deux atomes de cuivre sur un de soufre. Comme ces déviations, quoiqu'elles ne soient pas impossibles, me paraissent pour le présent peu vraisemblables, j'admets, par préférence, que le protoxyde de cuivre est composé d'un atome de chacun des deux éléments. D'après une expérience faite avec les plus grands soins, pour réduire par l'hydrogène une portion pesée d'oxide de cuivre, ce dernier contient 25,272 pour 100 d'oxigène. L'atome de cuivre pèse done 791,39 (1). »

Pour l'aluminium et le silicium, des raisons du même ordre font attribuer à leur oxyde la formule MO<sup>3</sup>; c'est la considération du rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base, argument souvent invoqué par Berzélius (loi de Berzélius).

Pour beaucoup d'autres cas, c'est la simplicité de la formule qui fixe son choix. Le fer a deux oxydes, dans lesquels l'oxygène est comme 2 à 3; il admet Fe O<sup>2</sup> et Fe O<sup>3</sup> où nous voyons Fe O et Fe<sup>2</sup> O<sup>3</sup>. De même le plomb a trois oxydes contenant de l'oxy-

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 139.

gène dans la proportion de 1,1 $\frac{1}{2}$ , 2; il admet Pb O², Pb O³, Pb O³ où nous voyons Pb O, Pb² O³, Pb O². Le manganèse a au moins trois oxydes dans lesquels les quantités d'oxygène sont comme 2, 3 et 4.

L'étain a deux oxydes où l'oxygène est dans la proportion de 1 à 2; 3 sulfures où le soufre est comme 2, 3 et 4. Le premier et le dernier des sulfures correspondent aux oxydes qui sont par conséquent Sn O<sup>2</sup> et Sn O<sup>4</sup>.

Pour les oxydes de mercure, Berzélius admet Hg O et Hg O², là où nous écrivons Hg² O et Hg O : « l'oxidule ressemble beaucoup aux oxides dans lesquels nous avons sujet de ne supposer qu'un atome d'oxigène » et pour l'oxyde de zinc « il est rangé parmi les bases salifiables les plus fortes qui contiennent très probablement deux atomes d'oxigène. »

Au même type MO<sup>2</sup> Berzélius rattache, non seulement les oxydes alcalino-terreux, mais aussi les oxydes alcalins et l'oxyde d'argent. On sait que nous donnons à ces derniers la formule M<sup>2</sup> O, en sorte que le poids atomique de ces corps est quatre fois trop élevé dans la Table de 1818.

Enfin notre oxyde de bismuth Bi<sup>2</sup> O<sup>3</sup> est formulé Bi O<sup>2</sup> par Berzélius. La raison en est que « le bimuth a un sous-oxide pourpre, dont la composition n'a pas encore été examinée, mais qui contient probablement la moitié de la quantié d'oxigène de l'oxide. Son existence prouve, en tout cas, que l'oxide doit contenir plus d'un atome d'oxigène : j'en ai admis deux, ce qui m'a paru plus probable (¹) ».

Telle est la Table de 1818. Nous nous contenterons d'y faire une seule remarque en vue de souligner l'importance qu'y jouent les idées de Dalton. La même règle de simplicité qu'il a invoquée domine l'esprit de Berzélius. Le premier écrit Fe O et Fe<sup>2</sup> O<sup>3</sup>, tandis que le second préfère pour le moment Fe O<sup>2</sup> et Fe O<sup>3</sup>. Ils apprécient différenment la simplicité. La théorie corpusculaire n'a pas d'autre principe. D'ailleurs, à ceux qui renient son influence (2) sur l'esprit de Berzélius en 1818, on

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 143.

<sup>(2)</sup> Ladenburg écrit à ce sujet (Histoire, trad. Corvisy, Paris, 1909, p. 85):

devrait demander quelle autre règle aurait bien pu lui servir de guide, puisque la loi des gaz n'avait rien à voir pour les oxydes métalliques, et que les lois de Dulong et Petit et de Mitscherlich n'avaient pas encore vu le jour.

Lorsqu'une règle générale est arbitraire, on comprend qu'une légère modification du point de vue qui y a présidé puisse provoquer un remaniement complet : c'est ce qui est arrivé pour la Table de 1818. La possibilité *a priori* des sesquioxydes, appuyée il est vrai par les lois doctrinales, va bouleverser complètement, dans la Table suivante de 1826, les formules des oxydes métalliques.

« En remaniant (1) mon Traité de Chimie en vue d'une nouvelle édition allemande, j'ai cherché à faire la révision de toutes les relations qui peuvent nous aider à déterminer les poids atomiques des corps simples. Ce n'est pas assez de savoir avec quelque précision quelles quantités des éléments entrent en jeu pour former tel ou tel composé; nous devons aller plus loin. Pour chaque élément, il nous faut découvrir, dans les séries de proportions multiples, son unité, ce qui est dans la théorie corpusculaire son atome. Les quelques chimistes qui se sont occupés de cette question ont admis que la combinaison des corps se fait de préférence atome à atome; lorsqu'un corps combustible s'unit à l'oxygène suivant un seul rapport, la combinaison doit s'être effectuée entre un atome d'oxygène et un atome du radical.

» J'ai montré, en traitant cette question, dans la troisième

<sup>«</sup> En ce qui concerne la détermination du nombre d'atomes d'une combinaison, Berzélius est le premier qui ne s'appuie que sur des faits physiques et chimiques; il rejette absolument les règles de Dalton et montre leur manque de base : « Quand même on ne connaîtrait qu'une scule compinaison de deux corps, il y a quelque chose d'arbitraire de supposer, sans tenir compte de ses propriétés, que cette combinaison est formée » d'un atome de chacun des éléments composants. « (Berzélius, Lehrbuch, t. III, p. 108). »

Comment prétendre que le savant suédois rejette « absolument » une règle parce qu'il y reconnaît « quelque chose d'arbitraire » ?

<sup>(1)</sup> Jahres-Bericht von J. Berzélius, d'après la traduction allemande de Wöhler, 7<sup>e</sup> année, 1828, p. 67.

partie de mon Traité (1), que l'on ne peut pas, par ce moyen seul. arriver à des résultats présentant quelque certitude, et que les déductions ainsi faites sont fréquemment inexactes, même dans les cas qui sembleraient les moins douteux. J'ai montré aussi que des corps, notamment les oxydes, se combinent entre eux suivant des rapports qui semblent pouvoir être fixés d'après par exemple le nombre des atomes d'oxygène dans les oxydes et les acides. En observant ces conditions, j'ai été assez heureux pour déterminer, à peu d'exceptions près et avec quelque certitude, le nombre des atomes d'oxygène dans les oxydes inorganiques. Cependant il restait toujours un doute quant au nombre d'atomes de la substance combustible. En comparant les rapports qui se manifestent dans leurs combinaisons, on put à la vérité établir avec une certaine vraisemblance que la proportion de combinaison trouvée contient un ou deux atomes de radical combustible, mais il était impossible de choisir à coup sûr entre un et deux (2). Et cependant il était nécessaire de faire un choix; je pris la solution qui me semblait la plus simple, et choisis un atome.

» Cependant, depuis cette époque on a découvert plusieurs particularités qui peuvent servir de guide pour résoudre cette question; je les ai examinées avec attention pour les comparer et en tirer les déductions qu'elles sont susceptibles de fournir. Ces particularités sont:

nº La relation remarquée par Dulong et Petit (1819) entre le poids atomique et la chaleur spécifique (Jahresbericht, 1822,
p. 19); la chaleur spécifique des corps multipliée par le poids atomique donne le plus souvent le même produit; il est parfois double, parfois fractionnaire. Il semble que l'on doive unifier ces valeurs.

» 2º La découverte bien connue de Mitscherlich, d'après laquelle les corps contenant le mème nombre d'atomes élémentaires reliés de la même manière prennent une même forme cristalline. Il s'ensuit que, dans une série de corps isomorphes de

<sup>(1)</sup> Larbok i Chemien, Stockholm, 1818, p. 100.

<sup>(2)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques, Paris, 1819.

Mitscherlich, si nous connaissons la composition atomistique d'un seul corps, nous pouvons admettre la composition de tous les autres comme connue.

- » 3º La comparaison entre les séries d'oxydation, d'une part de l'azote et du chlore, d'autre part du manganèse et du chrome. Il en devient très vraisemblable que les séries d'oxydation des deux classes sont les mêmes, mais que le premier membre manque pour le manganèse, les deux premiers pour le chrome.
- » On sait, par exemple, que l'oxydule de chrome contient 3 atomes d'oxygène. L'acide chromique, pour une même quantité de chrome, contient deux fois autant d'oxygène que l'oxydule : il devrait donc renfermer 6 atomes d'oxygène. Cependant il est neutralisé par une quantité de base dont l'oxygène est le \frac{1}{3} de l'oxygène de l'acide, comme c'est le cas pour tous les acides renfermant 3 atomes d'oxygène. Pour mettre d'accord cette circonstance avec les proportions multiples de l'oxygène dans l'oxydule et dans l'acide, l'interprétation la plus vraisemblable est que l'acide contient 3 atomes d'oxygène pour 1 atome de chrome, l'oxydule 3 atomes d'oxygène pour 2 de chrome (1).
- » L'isomorphisme de l'oxydule de chrome avec les oxydes de manganèse, de fer, d'alumine entraîne la conséquence déjà connue qu'ils contiennent 3 atomes d'oxygène et 2 atomes de radical.
- » De plus, si l'oxyde ferrique est 2 Fe + 30, l'oxydule devient FeO, et toute la série des oxydes isormorphes avec ce dernier est constituée par 1 atome d'oxygène et 1 atome de radical. Si maintenant nous comparons ceci avec les essais de Dulong et Petit au sujet des rapports de la chaleur spécifique avec le poids atomique, nous sommes amenés à la même conclusion. Exception doit être faite toutefois pour le cobalt et l'argent qui manifestent des rapports obscurs.

<sup>(1)</sup> Voici ce que dit L. Meyer: [L'isomorphisme des chromates et des manganates avec les séléniates décida Berzélius à ramener les poids atomiques du chrome et du manganèse à la moitié de leur ancienne valeur. (Berzélius, Jahresb., 1828, p. 69.) Et Lothar Meyer ajoute: Ce changement reçut aussitôt l'approbation générale. [] L. Meyer, Les théories modernes de la Chimie, traduit de l'allemand, t. I, p. 121. Paris, Carré. 1887-1889.]

Conformément à ces déductions, je crois nécessaire de réduire de moitié les poids atomiques d'un grand nombre de corps; la composition de la plupart des bases fortes se simplifie, répondant à un atome de radical et un atome d'oxygène, tandis que les sels sont formés d'un atome d'acide et d'un atome de base.

A la vérité, ils avaient été considérés de cette manière par beaucoup de chimistes, bien que l'on connût seulement un ou deux degrés d'oxydation où le rapport de l'oxygène se trouvait être 1:2 et 1:3. Certainement c'est une bonne fortune de découvrir la vérité, mais la valeur d'une telle découverte tient bien plus à la preuve que l'on administre qu'à la justesse de la proposition; et, il faut bien le dire, la certitude de notre science est encore sur un terrain tel que force nous est de nous contenter de la vraisemblance.

Les modifications que nous apportons ainsi aux poids atomiques des corps simples entraînent celles des corps composés. Dans la plupart des cas, ces dernières sont de nature telle que, dans les Tables que j'ai dressées, les poids atomiques constituent le poids de deux atomes, en sorte que nous n'avons introduit dans la formule de composition d'autre modification que de faire que le symbole de l'élément le plus électropositif soit considéré comme représentant deux atomes. C'est ainsi que, au regard des calculs de proportions pour lesquels ces Tables avaient été dressées, ces modifications n'ont aucune influence sur l'exactitude des nombres calculés.

Avant d'introduire dans mon Traité ces modifications aux vues admises, je les ai fait connaître dans un journal scientifique allemand (1); j'y renvoie le lecteur pour plus ample informé; on trouvera aussi des explications dans la troisième édition allemande de mon Traité. Je me contenterai ici de donner un tableau des poids atomiques des substances combustibles et de leurs oxydes, en même temps que de leur constitution atomistique.

En ce qui concerne les formules, il devient nécessaire d'adop-

<sup>(4)</sup> Pogg. Ann., t. VII, p. 397; t. VIII, p. 177. « Les Mémoires contiennent beaucoup de fautes d'impression » (Wöhler).

ter des symboles pour les atomes doubles, c'est-à-dire les cas des oxydes formés de deux atomes de radical pour un atome d'oxygène. Le plus simple serait de doubler la lettre, mais les formules ne seraient pas assez claires de cette manière; c'est pourquoi j'ai préféré barrer la lettre d'un trait horizontal à un tiers de sa hauteur vers la base, pour exprimer que cette lettre représente alors deux atomes. Exemples :  $\dot{\mathbf{H}} = \mathbf{H}^2$  0 eau;  $\dot{\mathbf{N}}\mathbf{H}^3 = \mathbf{N}^2$   $\mathbf{H}^6$  ammoniac;  $\ddot{\mathbf{S}} = \mathbf{S}^2$   $\mathbf{O}^4$  acide hyposulfurique.

Complétons nos documents par quelques-unes des remarques les plus importantes contenues dans les Mémoires publiés dans le journal scientifique allemand que cite Berzélius (1).

Le cas le plus intéressant est celui de l'argent.

d'ai toutes raisons de considérer le chlorure d'argent comme  $Ag\ Cl^2$  et l'oxyde formé d'un atome de radical et d'un atome d'oxygène de même que les bases fortes et les oxydes métalliques. La grande facilité avec laquelle le peroxyde d'argent abandonne de l'oxygène nous paraît démontrer qu'il en contient plus que Ag+O. Dans ces conditions, Ag=216, 6 pour H=1.

Dependant le poids atomique déduit de la chaleur spécifique d'après les expériences de Dulong et Petit est exactement moitié moindre. On pourrait même trouver, pour confirmer cette valeur, des analogies entre l'oxyde d'argent et les oxydules du cuivre et du mercure. Mais, si l'on compare l'argent et le plomb, leur poids spécifique, leur combinaison avec le chlore (plomb corné, lune cornée), on trouverait étrange que le poids atomique du plomb fût double de celui de l'argent et que, dans la lune cornée, il y eût deux atomes de radical, tandis que le plomb corné n'en contiendrait qu'un (²).

La plupart des historiens se sont plu à regarder Berzélius suivant aveuglément, à partir de 1828, les indications des lois de Mitscherlich et de Dulong et Petit. Nous voyons, par le cas de l'argent, que son adhésion n'est que conditionnelle. D'ailleurs, si l'on parcourt le Mémoire dont nous extrayons ces renseigne-

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann., 2e série, t. VIII, 1826, p. 1 et 177.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 180.

ments, on voit que ce sont surtout les déterminations expérimentales qui attirent son attention.

En 1818, il avait admis pour l'acide nitrique (notre anhydride) la formule N O6. Dans la Table actuelle, il adopte la composition N2 O5 qui n'a plus varié depuis. Mais n'insistons pas sur ce cas, puisque la nature élémentaire de l'azote était encore en discussion, et envisageons le cas du phosphore. PO3 et PO5 de 1818 deviennent P2 O3 et P2 O5, Si l'on se rappelle ce que Berzélius nous a dit sur ce cas en 1818, on ne s'étonnera pas de ce changement; sa prévention contre les « radicaux doubles » avait disparu. D'ailleurs, c'est probablement une conception générale et vague qui le guide dans ce cas-ci, car, ni dans le Mémoire des Rapports annuels, ni daus celui des Annales de Poggendorff, on ne trouve aucune raison expérimentale à l'appui de ce changement.

Cr<sup>2</sup> O<sup>3</sup> avait ouvert la porte à tous les sesquioxydes, et, dans les renseignements qu'il nous donne au sujet de chaque métal pris en particulier, il ne s'occupe mème plus de cette question, pas plus que de la formule MO devenue le type des bases fortes. L'adoption des nouvelles formules supprimait le problème de la recherche des oxydes inférieurs à MO<sup>2</sup>, au sujet duquel Berzélius nous avait lui-même ouvert les yeux en 1818.

Enfin, le mercure et le cuivre sont l'objet de quelques remarques intéressantes :

« Nous avons des raisons de considérer l'oxydule de mercure comme 2 Hg + O et l'oxyde Hg + O; l'oxyde est une base plus forte que l'oxydule, lequel sous l'influence de forces très faibles abandonne du mercure pour se transformer en oxyde  $(^1)$ . »

C'est le cas que Berzélius avait discuté en 1818 sur l'oxydule et l'oxyde de cuivre et pour lesquels il avait adopté à cette époque la conclusion opposée. Chose curieuse, en revenant to ans après sur la question du poids atomique de cet élément, il ne nous rappelle plus, ni ses arguments d'alors, ni ses objections, et, sans invoquer aucune analogie avec le mercure, il se contente, après quelques détails analytiques sur sa mémorable

<sup>(1)</sup> Pogg. Ann., p. 181.

synthèse de l'eau, de signaler que « l'isomorphisme de l'oxyde de cuivre avec l'oxyde de fer et sa chaleur spécifique permettent de lui attribuer avec une certitude très suffisante la formule  $\mathrm{Cu} + \mathrm{O}(^1)$ ».

Telles sont toutes les remarques dignes d'être faites que nous voyons dans la discussion de la nouvelle Table des poids atomiques. Ces documents permettront au lecteur de se faire une opinion par lui-même au sujet de l'état d'esprit de Berzélius en 1828, et de rectifier aisément bien des jugements que les historiens ont portés sur cette époque, que l'on a considérée souvent, non pas dans sa réalité historique, mais avec le désir de mettre les idées du savant suédois en harmonie avec les nôtres. On nous permettra donc quelques observations.

Insistons d'abord sur les raisons qui ont conduit Berzélius à la formule de l'acide chromique. L'isomorphisme et la chaleur spécifique y ont un rôle bien accessoire. Et, sans pouvoir le considérer con,me d'une valeur particulière, constatons que l'argument principal qu'il invoque est d'ordre purement chimique. Avec Cr² O³ conséquence de Cr O³, la porte est ouverte aux sesquioxydes. Les préventions de Berzélius contre ceux-ci s'évanouissaient. Quelles raisons pouvait-il encore avoir de soutenir, par exemple pour le peroxyde de fer, la formule de 1818, Fe O³? Nous voulons bien que Berzélius, pour rapprocher l'oxyde de chrome de l'oxyde ferrique, ait invoqué la raison d'isomorphisme; il en avait peut-être une autre, plus générale, la raison des formules, qui lui permettait de changer le moule des bases fortes. Ils les avaient écrites MO² en 1818; elles devenaient MO. La théorie corpusculaire avait raison.

Encore voit-on dans ces circonstances Berzélius faire bien plus de place à la loi de Mitscherlich qu'à celle plus féconde de Dulong et Petit. Cette loi de l'isomorphisme sortait de son laboratoire, et l'affection qu'il lui a manifestée, sans être toujours justifiée, semblera certainement naturelle. Quant à la loi des chaleurs spécifiques, nous avons vu, à propos de l'argent, qu'elle n'occupait pas pour lui la première place.

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 182.

Essayons maintenant de résumer ce que Berzélius a fait pour la théorie des volumes jusqu'en 1826.

« Si l'on substitue le nom d'atome à celui de volume et qu'on se figure les corps à l'état solide au lieu d'être à l'état gazeux, on trouve dans la découverte de M. Gay-Lussac une des preuves les plus directes en faveur de l'hypothèse de Dalton (¹). »

Ce rapprochement est le grand et incontestable mérite acquis par Berzélius dès le premier jour dans ce chapitre des proportions chimiques. Cependant, outre que « la théorie corpusculaire a sur celle des volumes l'avantage d'être plus étendue (2) », elles ne sont toutes deux que « des manières de se représenter les éléments qui se combinent (3) »; « elles sont bonnes si elles donnent de simples explications (1) ». La loi des volumes n'a donc pas dominé dans l'esprit de Berzélius. Cette attitude s'explique si l'on se souvient qu'en 1818 le nombre des gaz dont il admet l'existence se réduit à l'oxygène et à l'hydrogène; les applications de la loi des gaz étaient dès lors très restreintes. Que deviennent-elles en 1828, alors qu'il admet sans contestation la nature du chlore et de l'azote? Dans l'œuvre de refusion de la Table des poids atomiques a-t-il pris la loi des volumes pour guide? Celle-ci l'a-t-elle simplement aidé?

Nous ne le croyons pas. Sa manière de voir sur ce point est ce qu'elle était en 1818 : elle ne s'est ni modifiée, ni complétée, ni élargie (3). D'ailleurs lui attribue-t-il une importance philosophique? « Elle est bonne si elle donne de simples explications. »

En réalité, c'est la « théorie corpusculaire » qui fait tous les frais des réformes de 1826, et, dans cet esprit plus dogmatique que philosophique, l'existence des sesquioxydes entraînait cette conception obscure et confuse des atomes doubles.

<sup>(1)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques, Paris, 1819, p.14.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 51.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 48.

<sup>(\*)</sup> Ibid , p. 48.

<sup>&#</sup>x27;i Nous examinerons ce point de vue dans le Chapitre suivant, lorsque nous parlerons des essais faits par Dumas en vue d'introduire dans la science l'hypothèse d'Avogadro.

Faisant abstraction de toutes les raisons par lesquelles les historiens ont cherché à motiver après coup (1) cette conception bizarre des atomes doubles, nous ne pouvons trouver, dans ce que Berzélius nous en dit lui-même, que deux raisons en faveur de cette création :

- 1º La simplicité des formules : Berzélius regarde la formule H comme plus simple que H² O.
- 2º Modifier le moins possible la Table de 1818: les chiffres des éléments dédoublés restent les mêmes, mais ils s'appliquent désormais à un symbole barré.

En ce qui concerne l'aspect des formules, la raison de Berzélius, qui nous paraît bien vide aujourd'hui, peut trouver son excuse en ce qu'elles n'ont pas encore leur forme définitive. Elles ont conservé quelque chose de celles de Dalton : l'oxygène est représenté par des points, comme si c'était un élément de nature particulière concourant à la formation des radicaux composés. D'autres fois, on représentera un oxyde par deux symboles séparés, ainsi S + O³ figure notre SO³. On tâtonne encore, et d'ailleurs l'emploi des formules est bien loin d'être d'un usage courant.

Nous ne serions pas surpris que la vraie raison de Berzélius ait été la seconde : changer le moins possible. L'ancien poids atomique du chrome, par exemple, subsiste, mais il est attribué à Gr; on place à côté de lui le poids dédoublé, Cr, qui est resté le nôtre. Dans les combinaisons la distinction est plus spécieuse : on écrit  $\ddot{G}r$  (notre  $Cr^2 O^3$ ) à côté de  $\ddot{C}r$  (notre  $Cr O^3$ ). Et, de cette manière, la formule de 1818 de l'oxydule était à peu près sauvée : il suffisait d'y ajouter un trait.

Mais quelle était donc la signification philosophique de ces atomes doubles? En avaient-ils seulement une? Nous ne le croyons pas.

En effet, le véritable atome, celui représenté par un poids dans

<sup>(1)</sup> Voici ce qu'en dit notamment Wurtz (Théorie atomique, p. 47) : « A tous ces opposants, Berzélius fit une concession. Il introduisit la notion des atomes doubles et l'appliqua à certains gaz tels que l'hydrogène, l'azote, le chlore, le brome, l'iode dont les poids atomiques n'étaient que la moitié de ceux admis par d'autres chimistes. »

la Table, était-il l'atome double ou l'atome simple? Il fallait bien qu'il soit l'un ou l'autre. Si c'est l'atome double, comment expliquer d'une manière rationnelle qu'ils entrent souvent en combinaison par moitié, c'est-à-dire par atome simple, et cela dans un cas comme celui du chrome où le volume de vapeur n'a rien à voir? D'autre part, si c'est l'atome simple qui est le vrai, pourquoi Berzélius écrit-il NH3, HG1, HGN? N'est-ce pas là un indice que pour lui N, H, G1 sont les véritables atomes?

Puisqu'il faut faire un choix, nous serions bien tenté de nous arrêter à ce dernier. D'ailleurs, lorsque Dumas nous parlera en 1828 des poids atomiques de Berzélius, c'est aux atomes doubles qu'il fera allusion, et l'interprétation d'un savant de l'époque mérite en cette matière notre confiance. Cependant, empressons-nous d'observer que nous n'avons à justifier ni ce choix, ni la notion elle-même des atomes doubles; tellement que Berzélius lui-même hésite à leur sujet. En effet, en 1826, il prend pour base  $H=\mathfrak{D}$ ; un peu plus tard, il la transformera en  $H=\mathfrak{I}$ .

Mais, sans aller au delà de 1826, l'exemple de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique nous démontre que Berzélius n'est pas guidé par une loi générale (1). Pourquoi n'écrit-il pas ces composés comme l'exige la loi de Gay-Lussac dont il avait fait, au cas de l'eau, un si judicieux emploi?

C'est que, à une règle générale, il préfère une notion, arbitraire peut-être, mais qui sauve le rapprochement qu'il sent

<sup>(1)</sup> Ladenburg (Histoire, p. 94. Paris, Hermann; 1909) dit à ce sujet : «Ainsi donc je crois, qu'au commencement (jusque vers 1830), Berzélius a cherché à étendre autant que possible (aux combinaisons) la loi des volumes et que ce lui fut un motif d'adopter pour l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque les formules H Cl et NH3, mais que, plus tard, influencé par les recherches de Dumas, il accorda moins de confiance à cette loi et ne l'appliqua plus qu'aux gaz permanents (et simples). » Le contre-pied de la thèse de Ladenburg nous paraîtrait plus conforme à la réalité historique : dans la Table de 1826 (Jahresberichte, 1828), on voit pour l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique exclusivement des symboles barrés, tandis que dans le Traité de 1833 et la Théorie des proportions (2º édition, Paris 1835), ces deux combinaisons et les analogues figurent par deux formules, barrées et non barrées.

très logique entre les théories corpusculaire et des volumes. Car, en matières de proportions, Berzélius est avant tout expérimentateur; « dépourvu de toute règle, nous dit Dumas, il fixa de sentiment le poids atomique de chaque corps, et, en général, il se laissa guider par des analogies qu'une expérience ultérieure n'a fait que confirmer » (¹).

Ceci nous paraît le plus bel éloge et le plus juste que l'on ait fait de l'œuvre de Berzélius.

### VI. — La théorie dualistique.

En étudiant, dans le paragraphe III de ce Chapitre, la question de la composition des acides, et faisant le procès de l'idée de Lavoisier sur le pouvoir acidifiant de l'oxygène, nous avons vu avec quelle ténacité Berzélius avait soutenu les anciennes conceptions. Le savant suédois avait pour cela une raison de système, l'électrochimie, dont il devait rester dans l'histoire le défenseur le plus obstiné.

Nous avons vu comment, de ses études électrolytiques dont la découverte des métaux alcalins devait être le brillant résultat, Davy avait retiré des vues nouvelles sur l'affinité (1806).

Les corps ayant de l'affinité les uns pour les autres seraient ceux qui se trouvent dans des états électriques opposés. C'est en vertu de tensions électriques opposées, que les corps se combinent, et la combinaison est d'autant plus vive que la tension est plus forte. La chaleur et la lumière, qui se dégagent parfois dans l'acte de la combinaison, sont de véritables manifestations électriques. Inversement l'électrolyse, restituant aux éléments d'un composé l'énergie électrique dégagée pendant l'acte de la combinaison, remet les éléments en liberté.

Telles sont les idées de Davy, non pas telles qu'il les a formulées, mais comme nous nous croyons fondé à le faire d'après la science de son temps sans y rien ajouter. Cette conception (²).

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. L, 1832, p. 170.

<sup>(2)</sup> H. Davy la revendique comme sienne (Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. XXXIII, 1828, p. 284.

assurément séduisante, peut-être géniale, devait être érigée en système par Berzélius.

« En rangeant, dit-il (1), les corps dans l'ordre de leurs dispositions électriques, on forme un système électro-chimique qui, à mon avis, est plus propre qu'aucun autre à donner une idée de la Chimie.

D'oxigène est, de tous les corps, le plus électro-négatif. Comme il n'est jamais positif relativement à aucun autre, et que, d'après tous les phénomènes chimiques connus jusqu'à présent, il est probable qu'aucun élément de notre globe ne peut être plus électro-négatif, nous lui reconnaissons une négativité absolue. »

Au contraire, à l'extrémité positive de la série électrique, on classe les radicaux des alcalis fixes et des terres alcalines, mais il n'est aucun corps qui soit aussi électropositif que l'oxygène est électronégatif.

Conformément à ces idées, voici, d'après Berzélius, l'ordre suivant lequel les éléments peuvent être classés (2):

Oxygène.	Tantale.	Zirconium.
Soufre.	Titane.	Plomb.
L'azote ou son ra-	Silicium.	Cérium,
dical nitricum.	Osmium.	Urane.
Le radical de l'acide	Hydrogène.	Fer.
muriatique.	_	Cadmium.
Le radical de l'acide	Or.	Zinc.
fluorique.	Iridium.	Manganèse.
Phosphore,	Rhodium.	Aluminium.
Sélénium.	Platine.	Yttrium.
Arsenic.	Palladium.	Glucinium.
Molybdène.	Mercure.	Magnésinm.
Chrome.	Argent.	Calcium.
Tungstène.	Cuivre.	Strontium.
Bore.	Nickel.	Baryum.
Carbone.	Cobalt.	Sodium.
Antimoine.	Bismuth.	Potassium.
Tellure.	Étain.	

<sup>(4)</sup> J.-J. Berzélius, Essai sur la Théorie des proportions chimiques, p. 75. Paris, Mequignon: 1819.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 77.

Cependant un examen superficiel de cette classification nous montre bien vite qu'elle ne pouvait être admise sans une clef. En effet, l'oxygène, par exemple, manifeste plus d'affinité pour le soufre, son voisin, que pour l'or, très distant de lui. C'est que, pour systématiser l'idée de Davy, Berzélius devait faire une nouvelle hypothèse.

« En admettant que les corps sont composés d'atomes, nous pouvons nous représenter que chacun de ces atomes possède une polarité électrique d'où dépendent les phénomènes électrochimiques dans leur réunion, et dont l'inégale intensité est la cause de la différence de force avec laquelle s'exercent leurs affinités » (¹).

On nous permettra de résumer l'explication de Berzélius. L'oxygène contient beaucoup d'électricité négative et plus encore d'électricité positive; il est donc électronégatif par la prédominance de l'électricité positive qu'il contient. Le soufre a le même caractère, bien qu'avec une prédominance moins grande d'électricité positive. La combinaison du soufre avec l'oxygène est le résultat de la réunion des électricités, tant positive que négative, qui sont contenues, d'une part dans l'oxygène, d'autre part dans le soufre. L'acte de la combinaison est donc très vif.

Considérons au contraire l'oxygène et l'or. Celui-ci contient relativement peu d'électricité, bien qu'on y trouve une prédominance très marquée du négatif sur le positif. La manifestation électrique (affinité) qui accompagne la combinaison de l'oxygène avec l'or ne saurait être importante, puisque la quantité d'électricité contenue dans ce dernier est relativement faible.

Telle est la clef que Berzélius avait forgée pour lire sa classification électrochimique. Elle est une seconde assertion invérifiable, venant se greffer sur une première, suivant laquelle « le système électrochimique est plus propre qu'aucun autre à donner une idée de la chimie (¹) ».

Ainsi construit de toutes pièces, le système de Berzélius avait

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 85.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 75.

les apparences d'une grande chose, mais n'en avait que les apparences. En effet, complétons la notion de sel de Rouelle et des auteurs de la « classification méthodique » par la conception de Davy, et nous pourrons nous convaincre que Berzélius n'a ajouté à cet ensemble que la clef dont nous parlions il y a un instant (1).

Veut-on considérer l'électrochimie comme simple moyen de classification? Moins de 10 ans après l'apparition de « l'Essai de la théorie des proportions chimiques ». Dumas va produire une classification, tout au moins des éléments non métalliques, qui fera oublier pour toujours celle de Berzélius. Et si l'on considère l'électro-chimie au point de vue philosophique, on ne peut s'empêcher de constater qu'à l'heure où paraît le même « Essai », Davy a déjà porté à la théorie défendue par le chimiste suédois le coup mortel.

A vrai dire, pour un esprit libre de tout préjugé comme le fut le grand chimiste anglais, la connaissance de la nature élémentaire du chlore (1810) était la ruine irrémédiable de tout l'échafaudage électrochimique. Il poursuivait ses recherches expérimentales sur la nature des acides, et enfin, en 1815, il publiait deux Mémoires (²) où il démontrait que les acides chlorique et iodique sont des acides au même titre que les acides chlorhydrique et iodhydrique, et que, par conséquent, ce n'est pas l'oxygène qui est l'élément de l'acidité.

<sup>(1)</sup> Citons, sans adhérer à aucune d'elles, les propositions émises sur ce point par Ladenburg (*Histoire*, trad. Corvisy, Paris, 1909, p. 80):

<sup>«</sup> Berzélius se distingne de Davy d'un facon essentielle par le mode de répartition qu'il admet pour l'électricité; aussi ne peut-on comparer les deux théories au point de vue de leur importance pour notre science. Davy avait certainement exprimé des idées géniales sur la relation des phénomènes chimiques et électriques; mais de ces hypothèses, au moyen desquelles il a très bien expliqué une série de faits, il n'a pas su (!) tirer une théorie générale pouvant servir de base à l'édifice chimique. C'est ce qu'a fait Berzélius; il s'est posé comme tâche de sa vie d'établir en chimie un système uniforme applicable à tous les faits connus; cette tâche, il l'a remplie. Ses idées ont donc été, pour le développement de la chimie, d'une importance beaucoup plus grande que celles de Davy. »

<sup>(2)</sup> Phil. Transact., 1815, p. 203 et 214.

A la même époque, Dulong (¹) étudiait l'action de la chaleur sur les oxalates et classait à part ceux qui fournissent de l'eau dans la décomposition pyrogénée. « Quant à ceux qui ne donnent point d'eau par le dessèchement, ils contiendraient l'acide oxalique dans son intégrité; et, comme d'après sa composition on le nommerait désormais hydrocarbonique, les sels mêmes s'appelleraient hydrocarbonates. »

« Dulong, continue le rapporteur, est conduit par l'analogie à des conclusions très générales, par lesquelles il fait rentrer sous les mêmes lois non seulement les acides ordinaires, mais encore les hydracides; nous en rendrons un compte plus détaillé lorsque lui-même aura remis les Mémoires plus étendus qu'il promet (²). »

Ces Mémoires ne furent pas publiés; mais la simple analogie mentionnée dans le rapport de Cuvier entre un oxalate vrai et un hydracide est suffisamment importante par elle-même. Gay-Lussac (3) nous apprend de son côté que Dulong considérait les acides sulfurique et nitrique comme des espèces d'hydracides.

Pour combattre ces opinions de Davy et Dulong, Gay-Lussac a publié un Mémoire (†) instructif par la nature de son argumentation. Il débute comme suit :

« Dans mon Mémoire sur l'iode, j'ai fait voir que le chlore, l'iode et le soufre avaient entre eux beaucoup de rapports, et qu'avec l'azote, le phosphore et le carbone, ils formaient une série continue dans laquelle l'affinité de chaque corps pour l'oxygène était en raison inverse de son affinité pour l'hydrogène. En établissant ces rapprochements, j'ai eu pour objet de montrer que le chlore et l'oxygène ne formaient point une classe séparée, jouissant exclusivement de la propriété de

<sup>(1)</sup> On ne connaît ces recherches de Dulong que par les « Rapports » de Cuvier parus dans les Mémoires de l'Institut (Sc. math. et phys.), années 1813-1815, p. cxcviii. Tirage à part : Guvier, Histoire des progrès des Sc. nat., t. I, p. 230. Bruxelles, 1837; 2 vol.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 231.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. I, 1816, p. 167.

<sup>(4)</sup> Sur les combinaisons jormées par l'iode et le chlore (Ibid., p. 157).

former des acides, qu'ils la partageaient au contraire avec beaucoup d'autres corps, et que les substances salines formées par la combinaison du chlore ou de l'iode avec l'oxygène et les bases étaient entièrement analogues aux nitrates et aux sulfates. J'ai aussi fait voir que le caractère acide dépend autant de l'arrangement que de l'énergie des molécules élémentaires; et quoique, dans la combinaison des substances simples, on observe les mêmes phénomènes de saturation que dans la combinaison des acides avec les bases, j'ai proposé de réserver le nom d'acide pour les substances composées, jouissant d'ailleurs des propriétés acides. Considérant enfin que l'hydrogène forme des acides très remarquables avec le chlore. l'iode et le soufre, j'ai encore proposé le nom hydracides pour désigner ces combinaisons, au nombre desquelles a été ajouté l'acide hydrocyanique. »

Le résidu de la décomposition pyrogénée des chlorates et de quelques iodates sont des composés binaires parce que le chlore et l'iode ont pour certaines bases métalliques plus d'affinité que l'oxygène. Si les nitrates et beaucoup de sulfates ne laissent que des oxydes, c'est que l'oxygène a plus d'affinité pour les métaux que pour le soufre et l'azote.

« Il ne faut pas, d'ailleurs, malgré les apparences, confondre un chlorure ou un iodure avec un sel proprement dit. J'ai déjà observé qu'il fallait réserver le nom d'acide aux composés binaires ou ternaires jouissant réellement des propriétés acides, et ne pas l'appliquer aux corps simples, quoiqu'ils eussent les propriétés générales des acides. J'ajouterai qu'il faut aussi réserver le nom d'alcali aux composés binaires jouissant des propriétés alcalines, et celui de sels aux combinaisons formées par un acide et par un alcali, d'après l'idée que je viens d'en donner. Des molécules complexes ne se comportent pas comme des molécules simples; et il me paraît aussi important que naturel de classer les composés d'après l'ordre de composition de leurs molécules constituantes, lesquelles peuvent être considérées tantôt comme simples, tantôt comme complexes. Une pareille classification ne serait pas seulement commode; elle est aujourd'hui absolument indispensable. Ainsi l'eau ne dissout

presque aucun corps simple, tandis qu'elle se combine avec un très grand nombre de composés binaires (1). »

La distinction que Gay-Lussac cherche à établir entre un hydracide et un oxacide trouve son analogue dans la différence existant pour nous entre le caractère acide et la fonction acide. Mais si notre notion est parfaitement justifiée, nous devons admettre que la distinction de Gay-Lussac doit être regardée aujourd'hui encore comme tout à fait arbitraire.

Il résume sa manière de voir en disant que « la potasse dans le chlorate de potasse réunit les éléments de l'acide par son affinité et les neutralise par son alcalinité; et que l'eau dans l'acide chlorique liquide, qui réunit aussi les éléments de l'acide par son affinité, ne les neutralise pas, parce qu'elle jouit de la neutralité (²) ».

« C'est une pure hypothèse, dit-il encore, d'admettre, comme M. Davy l'a fait, que l'hydrogène dans l'acide chlorique joue le même rôle que le potassium dans le chlorate de potasse, et que ce sel n'est autre chose qu'une combinaison triple de chlore, d'oxygène et de potassium. D'après les plus fortes analogies, au contraire, c'est une combinaison binaire formée par une molécule de potasse et une molécule d'acide chlorique (3). »

Les partisans de la théorie dualistique voyaient la scission électrolytique mettant en liberté les oxydes acide et basique d'un sel. Et si, dans l'électrolyse d'un sel de cuivre par exemple, nous isolons le métal au lieu de l'oxyde, c'est que ce dernier se trouve réduit par une réaction subséquente. Hypothèse pour hypothèse, les partisans de la théorie unitaire regardaient la formation du métal comme normale et celle de l'oxyde comme le résultat d'une réaction ultérieure.

On conçoit que la brillante découverte du potassium ait fait de son auteur plutôt un partisan de cette dernière. Mais les interprétations n'ont jamais tenu une grande place dans l'œuvre scientifique de Davy. Il jette l'idée de l'électrochimie, et au

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 162.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 169.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 168.

moment où Berzélius s'en empare, la systématise et commence à s'y enliser, sa grande intelligence a déjà changé d'objet. Dégagé de tout esprit de système, et avec une hauteur de vues peut-être unique dans l'histoire de la chimie, c'est lui précisément qui va fonder, à côté de la théorie dualistique qu'il ne rejette pas, la théorie unitaire.

Que l'élément vital d'un acide soit l'hydrogène, ce n'est pas une théorie, c'est un fait. Que l'acide sulfurique puisse être considéré comme le sulfate d'hydrogène, cela résulte, d'une manière nécessaire, de la comparaison entre son analyse et l'analyse de ses sels. Pourquoi la conception unitaire n'aurait-elle pas la même valeur objective que la conception dualistique? Et si l'on voulait prétendre que ce ne sont toutes deux que des conceptions, encore faudrait-il reconnaître que la première était à l'époque la plus féconde.

Les dualistes basaient tout leur système sur l'existence des oxydes acides, et précisément Davy nous enseigne et nous démontre que les acides-anhydres (nos anhydrides) ne sont pas des acides : cette notion sera reprise et illustrée par Gerhardt. Et le grand chimiste anglais, sans s'attarder à la distinction spécieuse de Gay-Lussac, définit acide tout composé hydrogéné dont l'hydrogène est remplaçable par un métal, et ouvre ainsi la voie à la théorie des substitutions.

Nous avons cru devoir prendre le nom illustre de Davy pour titre de ce Chapitre. Nous nous trouverons peut-être sur ce point en désaccord avec plusieurs historiens. Cependant, si l'on veut bien regarder sans préjugés les œuvres de Davy, de Berzélius et de Gay-Lussac, on devra convenir, croyons-nous, que c'est celle du chimiste anglais qui est la plus expérimentale; que c'est lui, dans toutes les questions si importantes traitées à cette époque, qui a toujours fait preuve de la plus grande clairvoyance.

Berzélius a été le plus grand ouvrier des poids atomiques. Il n'a pas découvert ses méthodes, mais il les a perfectionnées au point de les rendre impeccables. Son labeur analytique, plein de dévouement et de patience, constitue un titre de gloire qui, dans son genre, est sans second dans la science. Mais ce n'est pas un initiateur. A aucun moment de sa carrière il ne montre les aptitudes d'un homme qui devance les idées de son temps (¹). Plus travailleur qu'original, il est aussi plus professeur que grand savant : il dresse et il revoit la table des poids atomiques à l'occasion de la publication de son Traité. Ila organisé l'œuvre de Dalton. Dans cette voie, il a opéré, il est vrai, la fusion de ses idées avec celles de Gay-Lussac, mais pour cela il a dû fermer les yeux aux objections philosophiques qui avaient arrêté dans la même direction le fondateur de la théorie atomique.

Quant à Gay-Lussac, captivé par les mêmes questions que Davy, si bien que l'on pourrait croire que ces problèmes ont été plutôt mûris par leur époque que solutionnés par ces deux savants illustres, le chimiste français n'a pas apprécié comme son collègue anglais la saveur des fruits que, plus d'une fois, il lui avait été donné de cueillir. Les discussions sur la nature du chlore et du potassium sont significatives en ce sens.

Trop organisé, trop occupé peut-être, ne pouvant comme Davy laisser à ses conceptions toute la liberté du génie (²), trop

<sup>(1)</sup> Voici comment Ladenburg (*Histoire*, trad. Corvisy, Paris (Hermann), 1909, p. 95) apprécie dans son ensemble l'œuvre de Berzélius :

<sup>«</sup> Bien qu'on ne puisse prétendre que les idées fondamentales du système soient exclusivement de Berzélius, quand même il devrait beaucoup à Lavoisier, à Dalton, à Davy, à Gay-Lussac, il n'en est pas moins vrai que c'est lui qui a rassemblé ces idées et ces théories, les a fondues en un ensemble harmonique, dans lequel entrait une grande part de découvertes personnelles. Son hypothèse électrochimique avait sans nul doute des points de contact avec celle de Davy, mais elle en était essentiellement distincte. C'est à Berzélius que nous devons la première méthode générale de détermination des poids atomiques, qui a rendu de si grands services, puisqu'elle a permis de déterminer ces nombres, qui sont d'une importance capitale, avec une telle sécurité qu'on n'a eu à les changer que dans un petit nombre de cas. »

Il serait bien difficile d'administrer la preuve de chacune de ces assertions.

<sup>(2)</sup> Extrait d'une lettre de Berzélius à Wöhler (d'après *Ber. d. d. chem. Ges.*, 1882, p. 3166) :

<sup>«</sup> Si Davy, par exemple, avait été contraint de s'occuper de littérature

640 CHAPITRE VII. - PÉRIODE DE DAVY, LES LOIS DOCTRINALES.

entouré de savants qui ont malheureusement contribué à les assourdir. Gay-Lussac discute la conception unitaire avec une pensée incontestablement supérieure à celle qu'aurait pu manifester, en semblable occurrence, Berzélius; il fait preuve d'un talent supérieur, sans nul doute, à celui de la plupart des chimistes de son époque, mais sans atteindre pourtant la rigueur, la clarté et la profondeur de son génial adversaire, Davy.

chimique autant que vous le faites aujourd'hui, je suis convaincu qu'il aurait fait faire à la science un siècle de progrès. Il ne nous a laissé que des fragments parce que les circonstances ne l'ont pas forcé dès le commencement à concentrer par ses études en un ensemble toutes les parties de la science. »

Oui..., mais Wöhler n'avait pas le génie de Davy : voilà ce que Berzélius oublie d'ajouter aux conseils intéressés qu'il donne à son traducteur.

----

# CHAPITRE VIII.

PÉRIODE DE DUMAS.

Dans son « Rapport annuel » sur les travaux de l'année 1826. Berzélius nous a donné les idées définitives de son système; leur exposé a été donné dans le précédent Chapitre. Dans le même « Rapport », et immédiatement après l'analyse de son propre travail, le savant suédois rend compte d'un Mémoire de Dumas. « Sur quelques points de la théorie atomique », avec lequel nous allons ouvrir une nouvelle période.

Celle-ci accuse une louable tendance. Dumas va chercher à établir le système de Berzélius sur le terrain philosophique en introduisant l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. Cet essai ne réussira pas; il lui était impossible de réussir à cette époque; c'est sur la chimie organique qu'il doit se fonder plus tard avec Laurent et Gerhardt. Mais, en 1826, tout est à faire dans le domaine du carbone; le désordre y règne. Nous allons assister aux premiers travaux d'élagage: éclosion d'une notion expérimentale de la chimie organique, naissance de la notion de l'isomérie, conceptions diverses des radicaux, enfin, comme couronnement, le fait de la polybasicité découvert par Graham.

Le nom de ce dernier ne figurera guère dans ce Chapitre que pour nous annoncer cette découverte fondamentale et indiscutable (¹). Toute l'histoire de la science devrait pouvoir s'écrire

<sup>(</sup>¹) Graham (Thomas), né à Glascow le 21 décembre 1805, mort à Londres le 16 septembre 1869. Reçoit tout jeune encore les encouragements et les conseils de Thomas Thomson. Mais son père le destine à la carrière ecclésiastique, et ce n'est qu'avec difficulté que le jeune homme, aidé par sa mère, parvient à se soustraire à cette volonté. Il étudie à Edimbourg. Revenu à Glascow, il ouvre un modeste laboratoire de consultation. En 1830, il est nommé professeur de Chimie à Anderson's Collège »; c'est là

de cette façon: mais il nous sera, moins que jamais, possible de suivre cette méthode.

On va chercher à constituer un système; l'imagination devra jouer un rôle; ce rôle deviendra souvent disproportionné; l'imagination et l'ambition sont sœurs; nos principaux acteurs n'en manqueront pas. A ce point de vue, Wöhler apparaîtra à un spectateur superficiel comme un personnage effacé, mais il se recommandera par de belles découvertes. Dumas et Liebig vont être les grands chimistes romantiques.

Berzélius, lui aussi, interviendra encore dans les discussions trop nombreuses qui s'élèveront sur des questions d'interprétation plutôt que de faits. Le savant suédois approche de la cinquantaine. Avec une patience et une habileté consommées, il est arrivé à se créer en Europe une situation que tous les chimistes ambitieux de l'histoire lui envieront. Désormais, il ne travaillera plus qu'à sa gloire. Et, autant son influence avait été bienfaisante lorsque, seul devant les faits, il discutait le classement des éléments et fondait la table des proportions chimiques, autant elle sera néfaste lorsqu'il prétendra diriger la science avec des Théories et des Rapports, et s'ériger en juge de sujets dont l'expérimentation lui est étrangère.

#### Les hommes.

Dumas (Jean-Baptiste-André), né à Alais (Gard) le 14 juillet 1800, mort à Cannes le 11 avril 1884, était fils d'un homme cultivé qui s'était essayé dans la peinture, puis avait occupé la position modeste de secrétaire municipal. A 16 ans, envoyé à Genève, Dumas prend service dans la pharmacie Le Royer.

qu'il exécute ses beaux travaux sur les phosphates et les arséniates. En 1837, l'influence de Humboldt et l'intervention de Lord Brougham le font nommer à Londres, bien que son enseignement oral soit peu brillant. En 1841, il contribue à la fondation de la « Chemical Society ». En 1854, il devient « Mastership of the Mint », ce qui absorbe toute son activité jusqu'en 1860. A partir de cette époque, il peut reprendre ses recherches de science pure et spécialement sur l'osmose et la diffusion où il a laissé un nom ineffacable. (T.-E. Thomps, Essays in historical Chemistry, p. 160. London, Maemillan; 1894.

Le Royer était successeur de Tingry qui avait professé; la pharmacie avait encore un laboratoire bien installé. Le jeune élève suit les cours universitaires; sa vive intelligence et son ardeur du travail lui créent bientôt les précieuses sympathies de de Saussure, de de Candolle, de Gaspard de La Rive (¹) (chimie), de Pictet (physique). Bientôt il s'occupe de physiologie en collaboration avec Provost, et il obtient quelque succès. De Humboldt, de passage à Genève, était venu spontanément rendre visite au jeune physiologiste; il l'engagea à se fixer à Paris, Dumas y arrive en 1821 (²).

Bientôt lancé dans le monde académique, très lié avec Milne Edwards et avec Adolphe Brongniart qui devait devenir son beau-frère, il est nommé préparateur de Thénard à l'École Polytechnique. En 1830, il fonde, avec Péclet et Th. Olivier, l'École Centrale. En 1832, il succède à Gay-Lussac à la Sorbonne et occupe cette chaire jusqu'en 1868.

Le prisonnier de Ham avait entretenu une correspondance avec Dumas, et cette circonstance ne fut pas sans fournir aliment à l'ambition native de l'illustre chimiste. Après la Révolution de Février, il devint ministre du Prince-Président et, après le Coup d'État du 2 décembre, resta l'un des conseils les plus écoutés de la couronne. Tout en continuant son enseignement, il occupa divers postes honorifiques et administratifs, notamment celui de Président du Conseil municipal de la Ville de Paris, celui d'Inspecteur général de l'Enseignement supérieur (1856). Ces occupations étaient incompatibles avec les recherches de laboratoire.

Les malheurs de 1870 firent rentrer dans l'ombre la personnalité politique de Dumas; il ne fut plus qu'académicien. Ses « Leçons de philosophie chimique », professées à la Sorbonne en 1836, œuvre éloquente où l'élévation du style est toujours à la hauteur de la pensée, ainsi que son « éloge » de Bérard devant la

<sup>(1)</sup> En faisant l'Éloge du fils A.-A. de La Rive, Dumas a dit quelques mots du père Gaspard de La Rive (t. I. p. 257); il signale que dans son milieu on discutait avec ardeur les théories de Lavoisier et de Davy. (J.-B. Dumas, Éloges académiques. Paris, Gauthier-Villars, 1885; 2 vol.)

<sup>(2)</sup> D'après Wurtz, en 1823 d'après Hofmann (Ber., 1884).

Faculté de Médecine (1846), servaient d'introduction à ces magnifiques « éloges », la plupart postérieurs à 1870 (¹), qui illustrèrent la dernière phase de la carrière du grand chimiste et lui ouvrirent les portes de l'Académie Française (1876).

Dans son œuvre, nous aurons à étudier spécialement ses recherches sur quelques points de la théorie atomique (1828 et 1832), son Mémoire sur les éthers (avec Boullay, 1828), celui sur l'esprit de bois (avec Péligot, 1837), ses recherches sur la loi empirique des substitutions, ses magnifiques expériences (nous pourrons dire les plus belles que la chimie organique ait vu éclore jusque-là) par lesquelles il fait entrer dans le domaine de la certitude les idées fécondes de Laurent.

Dans la plupart de ses travaux, Dumas s'est fait aider par de jeunes chimistes; il n'a pas hésité à associer leur nom au sien, et, lorsqu'on voit l'importance philosophique des questions traitées, on ne peut s'empêcher de rendre hommage au désintéressement du maître. Ce trait n'est pas l'un des moins attachants du caractère de Dumas; il est curieux de voir aussi comme, dans la pléiade des chimistes sortis de son laboratoire, la plupart ont conservé intacte l'originalité de leur talent.

L'École rivale de Giessen a une tendance assez différente. On y sent unedirection moins souple, moins d'élévation et de variété dans les idées. Sa méthode a été critiquée par Berzélius lui-même, un jour qu'il a été amené à dire ses vérités à son « filial ami ».

Les plus grands maîtres de la chimie nous ont laissé une œuvre qui, le plus souvent, se traduit en un mot. Lavoisier, c'est la théorie de la combustion; Dalton, le symbole; Berthollet, la masse; Davy, le potassium et le chlore; Laurent, la substitution; Gerhardt, la classification sériaire; Graham, les acides polybasiques; Williamson, la constitution de l'alcool; Sainte-Glaire Deville, la dissociation. Dumas mérite-t-il une place au milieu d'eux? Il nous semble que oui. Et cependant il n'a aucune vérité définitive à son actif. Lui attribuer les séries homologues c'est en priver Gerhardt, qui nous semble avoir poussé la question avec une vigueur plus grande, bien que non définitive

<sup>(</sup>¹) Sauf cependant le bel éloge de Faraday.

encore. De même, il est impossible de lui donner la substitution; peut-ĉtre en a-t-il eu la première idée, mais quelle distance le sépare sur ce point de la profondeur de Laurent! Par un juste retour, cependant, il était impossible que la théorie de l'élève trouvât un illustrateur plus heureux, plus élégant et plus préeis que lui. Enfin, si l'on ajoute à cela la théorie de l'éthérène qui fut, malgré ses faiblesses, la meilleure de celles de l'espèce qui partagèrent l'opinion avant 1850, sa classification des métalloïdes, ainsi que ses déterminations analytiques, notamment celle du carbone, il faut reconnaître que, si plusieurs chimistes ont des titres plus précis, bien peu en ont autant et d'aussi élevés que le grand chimiste français.

Liebig (Justius) (1803-1873). Liebig a raconté lui-mème (¹) comment il s'initia à un certain nombre de manipulations chimiques dans le «laboratoire» de son père, marchand de couleurs à Darmstadt. A ce moment, et tout jeune encore, il consacrait ses loisirs à lire toutes sortes de livres de chimie, Basile Valentin aussi bien que Stahl et Macquer. La bibliothèque de la ville où s'alimentaient ses lectures ne lui donnait ni les plus récents ni les meilleurs.

Par contre, tout ce qui s'apprend en classe était pour lui lettre morte. Il était évidemment, nous dit l'un de ses biographes, plus curieux des métamorphoses chimiques que de celles d'Ovide. Tellement que le recteur du gymnase, dans une semonce bien sentie en présence de tous ses condisciples, lui déclara un jour que les élèves de son genre étaient une punition pour les professeurs et un fléau pour les parents. Il demanda au jeune Liebig ce qu'il comptait devenir avec de pareilles aptitudes; celui-ci répondit qu'il serait chimiste. Cette réponse provoqua dans la classe toute entière, chez les maîtres et les élèves, une explosion d'hilarité; personne, ajoute Liebig, ne soupçonnait que la chimie fût une chose que l'on pût étudier.

Évidemment, ce galopin n'était pas fait pour le gymnase. Du fulminate de mercure apporté par lui en classe avait produit

<sup>(1)</sup> Berichte d. deut. chem. Ges., 1890, Ref. p. 817.

un petit incendie qui n'avait entraîné que la perte d'une carte de géographie, mais qui suffit à ouvrir les yeux du père sur les aptitudes littéraires de son fils. On le plaça chez un pharmacien comme élève, mais il n'y resta que quelques mois. C'est chimiste, et non pharmacien, qu'il prétendait devenir.

Il s'en fut à Bonn, puis à Erlangen, et y suivit les cours universitaires; il nous en dit lui-même la nullité. Toujours est-il qu'il se créa dans ces milieux des sympathies qui lui firent octroyer une bourse pour poursuivre ses études dans le milieu scientifique de ses rêves. Paris. Il y arriva à 19 ans et demi, en 1822 (1). Humboldt, dont le jeune savant avait fait connaissance par hasard à l'Académie des Sciences (2), où il faisait une communication, l'introduisit dans le laboratoire de Gay-Lussac; il y trouva précisément moyen d'expérimenter sur les fulminates qui l'avaient tant amusé quelques années auparavant. Ce fut aussi Humboldt qui intervint en 1824 pour que lui soit conférée la chaire de Giessen, qu'il occupa pendant 28 ans.

Nous aurons à étudier dans la suite, parmi les nombreux travaux de Liebig, sa découverte du chloroforme (en même temps que Soubeiran, 1831), du chloral, son Mémoire classique (en collaboration avec Wöhler) sur le radical benzoïle (1832); nous examinerons ses idées sur la constitution de l'éther, par lesquelles il propose après Berzélius le radical éthyle. En 1834, il découvre l'aldéhyde, et en 1838 publie son long Mémoire sur la constitution des acides organiques. Quelques années après, Liebig inaugu-

Arago, Dulong, Thénard, accueillaient les étudiants allemands, et combien de mes compatriotes que je pourrais nommer, médecins, orientalistes, sont, comme moi-même, reconnaissants envers les savants français de l'appui efficace qu'ils leur ont octroyé pour les aider à atteindre leur but scientifique. » « Une chaude sympathie pour tout ce qui est noble et grand, une hospitalité désintéressée, sont dans les plus beaux traits du caractère français. » Liebig ajoute que sur le terrain neutre de la science les sentiments de fraternité effaceront l'amertume qui remplit, à l'égard de l'Allemagne, la nation française, blessée par une guerre « à laquelle elle nous a contraints ». (J. Liebig, Reden und Abhandlungen, Leipzig, Winter, 1874, p. 334).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Hofmann, Ber., 1890, Ref. p. 797.

rait ce qu'on appellerait chez un artiste sa seconde manière. Il s'occupait de questions touchant à la chimie agricole, tandis que son rival Dumas entreprenait des travaux du mème genre qu'il publiait avec Boussingault en 1844 (Statique chimique des êtres organisés). Cette circonstance provoquait entre les deux savants des discussions de priorité qui, grâce à Liebig, ne pouvaient être que très vives. Peut-être la postérité jugera-t-elle que cela ne valait guère la peine; le Liebig et le Dumas, de seconde manière, paraissent d'ailleurs tombés dans l'oubli.

En 1852, Liebig acceptait la chaire de Munich sous la condition qu'il ne s'occuperait plus de science pure. L'extrait de viande a rendu populaire ce Liebig de la troisième manière, tandis que la troisième manière de Dumas s'exaltait dans ses magnifiques éloges académiques.

Il avait fondé, en 1832, les « Annalen der chemie und Pharmacie », et en 1848, à la mort de Berzélius, les « Jahresberichte ».

Wöhler (Frédéric) (1800-1822) (1), naquit dans un milieu plus relevé que celui qui était destiné à devenir son inséparable ami selon la science, Liebig. En 1820, il commence ses études médicales à Marbourg: c'est là que, dans un laboratoire improvisé dans sa chambre d'étudiant, il découvrit, en même temps que Davy l'iodure de cyanogène, puis le sulfocyanure de mercure (serpent de pharaon) (2). La réputation de Gmelin l'attire à Heidelberg, et il trouve chez lui un sympathique accueil; il y poursuit des recherches sur les composés cyaniques. Reçu docteur en médecine en 1823, il suit le conseil de Gmelin et se rend chez Berzélius. Il y travaille d'octobre 1823 à juillet 1824. Il nous a donné lui-même (3) les impressions de son séjour et le récit du voyage en Suède qu'il entreprit avant son départ avec Berzélius et Brongniart père et fils.

Rentré en Allemagne, il est nommé professeur à Berlin; mais,

<sup>(</sup>¹) Biographie, par Л.-W. Hofmann (Berichte der d. chem. Ges., année 1882, p. 3127). — Тновре, Essays in hist. Chemistry, p. 236. London, Macmilian; 1894.

<sup>(2)</sup> Berichte der d. chem. Ges., année 1882, p. 3135.

<sup>(3)</sup> Beirchte der d. chem. Ges., 8e année, 1875, p. 858.

pour son malheur, il avait appris le suédois; son laboratoire est bientôt envahi par les livres. Il traduit le Traité de Berzélius et ses Rapports annuels; sa maxime « probiren geht über studiren » a tort, trop souvent à son goût; mais il est patient, méthodique et persévérant; au milieu de ses traductions, il exécute en 1828 cette brillante synthèse de l'urée.

C'est pendant l'hiver de 1828-1829 qu'il rencontre pour la première fois Liebig à Francfort. Le 8 juin 1829 (¹), il proposait à son nouvel ami de collaborer pour éviter les collisions puisque tous deux travaillaient des sujets voisins. Outre les acides cyaniques, ils s'occupèrent en commun de l'acide mellique et de l'acide urique.

Wöhler avait obtenu une chaire à Cassel en 1831. Le 16 mai 1832 (²), il proposait à son ami un travail sur l'essence d'amandes amères qui devait faire l'objet d'une collaboration plus intime que ne l'avaient pensé les deux jeunes chimistes. En effet, Wöhler, sur ces entrefaites, étant devenu veuf après deux ans de mariage, alla faire un séjour à Giessen, et l'éclosion de l'un des plus beaux Mémoires de la chimie organique fut un excellent dérivatif à son chagrin. Il se remaria en 1834, et en 1836 passa à Göttingue où il devait terminer sa carrière.

Par la suite, tout en collaborant encore avec Liebig pour quelques travaux organiques, Wöhler s'occupa surtout de chimie minérale, c'est-à-dire que son rôle dans les questions qui agitaient l'opinion resta plutôt effacé.

Liebig et Wöhler ont tous deux mérité qu'on leur élevât une statue dans leur pays. Si la figure de Liebig est plus populaire, c'est que beaucoup d'historiens se plaisent à voir en lui le fondateur de la théorie des radicaux. Nous verrons ce qu'il faut penser de cette appréciation, mais la valeur relative des deux chimistes ne sera-t-elle pas un jour retournée et ne mettra-t-on pas Wöhler au-dessus de son combatif ami?

C'est Liebig, il est vrai, plein de fougue, qui donne d'abord des conseils; il écrit en 1830 (3):

<sup>(1)</sup> Loc. cit., année 1889, p. 3155.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 3175.

<sup>(3)</sup> Berichte, 1882, p. 3165.

« Tu te plains que la traduction des œuvres de Berzélius absorbe tout ton temps et rende impossibles tes propres travaux. Cher ami, depuis longtemps je suis peiné de voir ainsi ton temps pris par des travaux indignes de toi; tes amis de Berlin ne comprennent pas comment, avec une telle surcharge de travail, tu puisses encore respirer. Je le déplore d'autant plus qu'à ce jeu je serai bientôt privé de ta collaboration. Envoie au diable toutes tes paperasses et retourne à ton laboratoire qui te réclame. »

Mais, plus tard, les rôles ont bien changé; Wöhler est devenu le mentor; il a bien souvent servi de tampon dans les discussions que Liebig a un peu avec tout le monde. Son ami lui écrit en 1857 (1):

« Les lettres du 5 et du 15 ont fait sur moi l'impression d'un conte de l'ancien temps. C'est toujours cette flamme, et cette jeunesse, et ces années qui se sont évanouies, et ces mélodies qui se sont tues; tout cela renaît devant moi et me transporte aux jours bénis de notre paisible et douce collaboration. Toi, tu as continué dans le bon chemin, et tu t'es réservé ainsi de nouvelles joies. Moi, je me représente comme un apostat, comme un renégat qui a abandonné sa religion et qui n'en a plus. J'ai abandonné la voie de la science, et, dans mes efforts pour faire quelque chose en Agriculture et en Physiologie, je roule le rocher de Sisyphe; il me retombe sur la tête, et je doute parfois pouvoir lui trouver jamais un point d'appui. Le bore et tes autres nouveautés sont parmi tes plus beaux succès. »

Cependant, si la personnalité de Wöhler tient moins de place, on ne peut oublier que nous lui devons la synthèse de l'urée. Sans le mettre au premier rang, puisqu'il n'a eu devant ce fait nouveau ni le coup d'œil d'aigle d'un Lavoisier, ni la pensée forte et exempte de préjugés d'un Laurent ou d'un Gerhardt, cette découverte fondamentale lui assure une belle place dans le panthéon des chimistes. On ne peut oublier non plus qu'il a été l'inspirateur et qu'il a partagé la collaboration du travail le plus beau et le plus important de tous ceux qui sont sortis du laboratoire de Giessen.

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 3195.

lois.

#### II. - Le système chimique.

Dans le Chapitre précédent, nous avons vu Berzélius chercher, sans autre préoccupation générale, à fusionner dans chaque cas particulier les « théories » corpusculaire et des volumes. « Elles sont bonnes si elles donnent de simples explications. »

Mais, jusqu'en 1826, nous n'avons pas trouvé dans son œuvre trace de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. C'est Dumas qui va tenter de l'appliquer à notre système chimique, et cette tentative fera exécuter, pour ainsi dire fatalement, un recul au savant français.

Voici comment débute son premier Mémoire sur cet objet (1) : « Depuis la création de la théorie atomistique, les résultats

déduits de cette admirable conception ont acquis chaque jour une importance nouvelle et sont devenus la base de toutes les recherches de chimie qui exigent quelque précision. Les tentatives les plus récentes n'ont fourni toutefois, relativement aux poids absolus des atomes, que des données trop vagues pour qu'on puisse les regarder comme définitives. Cette incertitude provient sans doute de ce qu'on a suivi, dans ce genre de discussion, des méthodes diverses qui parfois conduisent au même résultat, mais qui, dans plusieurs cas, paraissent difficiles à concilier. L'état de doute dans lequel on se trouve à cet égard

doit être vivement apprécié par toutes les personnes qui se livrent à l'étude de la chimie, car la plupart des considérations générales auxquelles on s'est élevé dans ces derniers temps ne sont vraies que dans des conditions données, et changent d'énoncé si l'on substitue aux poids d'atomes sur lesquels elles reposent, ceux auxquels elle conduit pour satisfaire à d'autres

Parlant ici de méthodes diverses dont les résultats paraissent difficiles à concilier, il semble bien que Dumas vise entre autres celles employées dans le système de Berzélius. Mais quel est le

<sup>(!)</sup> J. Demas, Mémoire sur quelques points de la Théorie atomistique (Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, 1. XXXIII, 1826, p. 337.

principe général qui va guider Dumas? Et quel sera son succès? L'auteur continue :

- « Je me suis déterminé à faire une série d'expériences pour arriver au poids de l'atome d'un grand nombre de corps au moyen de leur densité à l'état de gaz ou de vapeur. Il ne reste, dans ce cas, qu'une seule hypothèse à faire, et tous les physiciens sont d'accord à cet égard. Elle consiste à supposer que, dans tous les fluides élastiques, sous les mêmes conditions, les molécules se trouvent placées à égale distance, c'est-à-dire qu'elles sont en même nombre.
- » Le résultat le plus immédiat de cette manière d'envisager la question a été savamment discuté par M. Ampère; mais il ne paraît avoir encore été admis dans la pratique par aucun chimiste, si ce n'est par M. Gay-Lussac. Il consiste à considérer les molécules des gaz simples comme étant susceptibles d'une division ultérieure, division qui se produit au moment de la combinaison et qui varie suivant la nature du composé. Bien que cette conséquence ne soit pas encore généralement admise, il est impossible de l'éviter, lorsqu'on regarde comme vraie la supposition précédente sur la constitution des corps gazeux. En considérant la question sous ce point de vue, on s'aperçoit bientôt que la détermination des véritables atomes par les gaz ou les vapeurs offre des difficultés insurmontables dans l'état actuel de la science. En effet, si les molécules d'un corps simple, en passant à l'état gazeux, restent encore groupées en certain nombre, nous pouvons bien comparer ces corps dans des conditions telles, qu'ils renferment le même nombre de ces groupes; mais il nous est impossible d'arriver pour le moment à connaître combien, dans chacun de ceux-ci, il existe de molécules élémentaires.
- » Mais si l'on doit momentanément renoncer à ce genre de détermination, il est pourtant d'un grand intérêt d'établir d'une manière précise la densité de la vapeur des corps simples et composés, autant que leur nature le comporte. C'est en effet le seul procédé au moyen duquel nous puissions arriver à leur composition réelle. C'est aussi le seul qui puisse fournir à la science des résultats propres à éclaircir toutes les questions

relatives, soit à l'arrangement moléculaire des corps au moment de leur union, soit aux propriétés générales des molécules elles-mêmes.

Dans le système adopté par M. Berzélius, on a suivi pour la formation des composés un plan général qui consiste à représenter leurs atomes comme s'ils étaient formés par des atomes simples réunis, toujours en nombres entiers. Ainsi, dans ce système, l'eau résulte de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxigène, l'acide chlorhydrique d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène, tandis que, pour être conséquent avec les idées énoncées sur la constitution des gaz, il faudrait représenter l'eau par un atome d'hydrogène et un demi-atome d'oxigène, l'acide chlorhydrique par un demi-atome de chlore et un demi-atome d'hydrogène.

» La formule d'un composé devrait donc toujours représenter ce qui entre dans un volume de ce corps pris à l'état gazeux.

» Il faut avouer que les connaissances que nous possédons à cet égard rendent difficile l'emploi de cette règle. Nous n'avons encore que quatre corps simples dont la densité ait été déterminée directement, ce qui ne permet guère d'arriver à des lois générales sur le mode de division que les molécules éprouvent en passant à l'état de combinaison. La science est presque aussi pauvre en résultats relatifs aux corps composés. Le travail que j'ai entrepris a pour but de rassembler toutes les données de ce genre que l'on peut acquérir, et de chercher les lois qui président à l'arrangement moléculaire des gaz et des vapeurs. Avant de me permettre aucune conclusion générale sur cet objet, j'ai voulu réunir tous les résultats que je pouvais obtenir; mais j'ai rencontré, dans plus d'un cas, des difficultés si singulières que j'ai dû me déterminer à examiner de nouveau les données analytiques, et par conséquent à publier successivement les faits que j'ai observés. L'enchaînement des idées et la nécessité d'étudier chaque question sous ses diverses faces me conduira nécessairement à un travail de trop longue durée, pour que je puisse en attendre le terme sans prendre date de temps à autre des principaux résultats d'une manière authentique.

Dutre le but essentiel de cette série de recherches qui con-

siste à remplacer par des notions positives les données arbitraires sur lesquelles repose la théorie atomique presque tout entière, je m'en suis proposé un autre non moins important à mes yeux. C'est la classification naturelle des corps simples.

- J'entends par classification naturelle, une disposition de ces corps en groupes fondés sur des caractères assez importants pour qu'on puisse les regarder comme capables de déterminer toutes les propriétés secondaires.
- » Ces caractères sont les divers modes de combinaison du corps, sa capacité pour la chaleur et le volume de son atome pris à l'état solide. Ce dernier caractère, sur lequel je me propose d'attirer bientôt l'attention de l'Académie, paraît de la plus grande importance en ce qu'il montre la véritable cause de l'isomorphisme de certains corps, et qu'il permet de le prévoir dans quelques cas où il n'a pas été observé.
- » J'espère qu'en réunissant ainsi toutes les données que l'état de la science permet d'atteindre, je pourrai parvenir à éclaireir les principaux points de la théorie atomistique et à poser les bases d'une classification véritablement naturelle dans le sens qu'on attache à ce mot en botanique et en zoologie. Les groupes que je cherche à former devant réunir les corps dont les molécules possèdent des propriétés semblables, ils offriront pour l'étude une facilité très grande, en même temps qu'ils indiqueront des analogies propres à conduire d'une manière sûre à la découverte de nouveaux composés. »

Ces considérations de Dumas font l'objet, de la part de Berzélius des remarques suivantes (1):

« Dumas essaie de déterminer par la densité des gaz non permanents, qu'ils soient simples ou composés, le nombre probable d'atomes ou volumes qui les constituent. L'auteur débute par quelques postulats, à savoir d'abord que, pour tous les gaz, même les gaz composés, la distance entre les atomes solides est la même à des pression et température semblables. Par consé-

<sup>(</sup>¹) Jahresbericht, 7° année (pour 1826). Trad. Wöhler. Tubingen. 1898, p. 79. Berzélius intitule son analyse : « Essai de détermination des poids atomiques par pesée des gaz composés. »

quent, un volume d'oxygène par exemple, s'unissant à un volume d'azote pour former deux volumes d'oxyde d'azote, chaque atome de ce gaz contient un demi-atome de ses constituants. Suit cet autre postulat que les molécules des gaz simples sont susceptibles de se diviser encore et que ces divisions, au moment où elles s'unissent, le font d'après un mode différent suivant la nature propre du nouveau composé. Il s'ensuit aussi, si l'on veut être logique, que l'eau n'est pas formée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, mais d'un atome du premier élément s'unissant à un demi-atome du second. On avait coutume antérieurement d'abandonner une hypothèse dès l'instant où celle-ci conduisait à l'absurde; il est parfois plus commode de n'en rien faire. »

Ces appréciations de Berzélius, exemptes d'ailleurs de bienveillance, montrent bien que le jeune savant français a pris une direction différente de la sienne et qu'il se refuse à suivre (¹) : e'est le principe d'Ampère et Avogadro. Dumas lui-même n'y sera pas longtemps fidèle.

Mais avant de constater comment le doute a pénétré dans son esprit, voyons les résultats acquis et cherchons à préciser en quoi ils diffèrent des déductions de Berzélius. Nous nous aiderons pour cela du premier volume du *Traité de Chimie appliquée aux Arts*, paru en 1828 (²).

<sup>(</sup>¹) Ladenburg dit (Histoire, trad. Corvisy, Paris 1909, p. 87) : « Berzélius n'accepte pas précisément la différence entre l'atome physique et l'atome chimique introduite par Avogadro et Ampère. » Et aussi (Ibid., p. 86) : « Berzélius engage une polémique avec Thomson qui supposait que dans un volume d'hydrogène il y avait deux fois moins d'atomes que dans le mème volume d'oxygène. » Nous supposons que Ladenburg fait allusion à un passage tiré de la Théorie des proportion chimiques, 2° édition française, Paris (Didot), 1835, p. 71, bien que ce ne soit pas à proprement parler une polémique. Précisément ce qui nous paraît intéressant dans ce passage, c'est que Berzélius traite, et avec beaucoup de sens, la question particulière par analogie, d'une part du soufre avec l'oxygène, d'autre part de l'eau avec le gaz sulfhydrique. Encore une fois l'œuvre de Berzélius en cette matière, c'est le rapprochement entre la loi des volumes et les lois de poids, mais nous n'y voyons rien relativement à l'hypothèse d'Avogadro.

<sup>(2) 6</sup> volumes, Paris, Bechet, 1828-1843.

Le rapport des densités de l'oxygène (1.1026) et de l'hydrogène (0.0687) donne immédiatement le poids de l'atome de ce dernier par rapport à l'unité conventionnelle O = 100. Le poids de l'atome de l'hydrogène est 6.23 (1). On trouve de la même manière:

	Densité.	Atom	e.
Oxygène	1,1026	100	16
Hydrogène	0.0687	6,23	I
Chlore	2.470	22	35
Azote	0.976	88.5	14
Iode	8,716	790,04	127
Mercure	6,976	632,90	101

Ces poids sont ceux de Berzélius, sauf le mercure. Le savant suédois est frappé de ce que le poids spécifique de la vapeur de mercure soit plus faible que celui de l'iode, tandis que sa densité à l'état liquide est si notablement supérieure. Il doute des conclusions que l'on peut en tirer (²). Sa discussion n'est pas très claire (³), mais il s'explique nettement dans la cinquième et dernière édition de son Traité: « Il est ici à propos de rappeler que le poids spécifique du mercure, à l'état gazeux, semble indiquer que ce nombre exprime l'équivalent du mercure, ainsi que la chaleur spécifique l'indique pour l'argent; l'oxyde mercurique devra donc être représenté par Hg O et l'oxyde mercureux par Hg² O. Mais ce résultat est en opposition avec la chaleur spécifique du mercure (⁴). »

Dumas est revenu sur cette question du mercure dans sa *Philosophie chimique* (5). Les composés du mercure sont analogues à ceux du plomb et de l'argent. L'oxide rouge de mercure devrait donc renfermer 1 volume de mercure uni à 1 volume d'oxigène, ainsi que l'a depuis longtemps supposé M. Gay-

<sup>(1)</sup> Loc. cit., t. I, p. xxxv.

<sup>(2)</sup> Jahresbericht, 7e année, Tubingen, 1828, p. 89.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 82.

<sup>(\*)</sup> J.-J. Berzélius, *Traité de Chimie*, trad. par Hoefer sur la 5º édition, t. IV, p. 546, Paris, Didot; 1847.

<sup>(5)</sup> J.-B. Dumas, Leçons de Philosophie chimique, p. 268. Paris, Ebrard; 1836.

Lussac. Par suite, l'oxigène étant 100, on aurait 1264 pour le poids atomique du mercure. Or l'expérience donne 632 pour la densité de la vapeur de ce métal. Dans le cas actuel, la chaleur diviserait donc les particules du corps plus que l'action chimique, et il faudrait dire que les atomes chimiques se divisent en deux pour constituer les particules du mercure gazeux.

» Mais tout porte à croire que c'est aux formules généralement admises et données par M. Berzélius qu'il faut s'en prendre et non point à la densité de la vapeur de mercure, s'il y a une anomalie aussi choquante. En effet, il y a toute apparence que le véritable atome du mercure est représenté par 632, comme l'indique la densité de sa vapeur; et que si le mercure est analogue à l'argent, ce que je suis loin de nier, c'est l'atome de l'argent qu'il faut modifier et réduire à moitié, ainsi que les observations de M. Rose l'ont conduit à le faire (¹). »

Mais continuons, d'après la même source, l'examen de l'œuvre de Dumas. Sans poursuivre la détermination de densité de vapeur des corps simples, dont il doit s'occuper quelques années plus tard, il déduit pour l'instant de la densité de vapeur de certains composés les valeurs suivantes (2):

Dens	ité de vapeur.	Atome.	Pour $H = 1$ .
Soufre	2,2178	201,16	32,2
Phosphore	2,1836	196, 15	31,4
Arsenic	5,1836	470,12	75,3
Carbone	0.414	37,66	6,02

Pour cela, il prend « l'acide hydrosulfurique » (hydrogène sulfuré) comme formé d'un volume d'hydrogène et un demivolume de vapeur de soufre, se basant sur la composition de l'eau et l'analogie du soufre avec l'oxygène. Le phosphore et l'arsenic, rangés à côté de l'azote, donnent des hydrures ana-

<sup>(1)</sup> Relevons à ce sujet dans l'œuvre de Dumas une constatation que nous serions bien embarrassé de faire concorder : Dans la Chimie appliquée aux Arts, t. 111, p. 603 et suivantes (le volume est de 1831), il signale que le protoxide de mercure contient 2 volumes de mercure et 1 volume d'oxygène, le deutoxide contient 1 volume de chaque élément.

<sup>(2)</sup> J.-B. Dumas, Chimie appliquée aux Arts, t. I.

logues à l'ammoniaque (un demi-volume de phosphore ou d'arsenic et un volume et demi d'hydrogène).

Soit par exemple 2,695 la densité de l'hydrogène arsénié. on trouve  $(2 \times 2,695) - (0,687 \times 3) = 5,1836$ . On en déduit le poids atomique 1,1026 : 5,1836 : : 100 : x = 470,12.

Quant au carbone, comme il n'est analogue à aucun élément gazeux, on doit se laisser guider par l'ensemble de ses combinaisons. Dumas admet pour l'hydrogène demi-carboné (¹) (notre méthane, CH¹), 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de carbone; pour l'hydrogène carboné (notre éthylène, C² H¹), 2 volumes d'hydrogène et 2 volumes de carbone. Dumas admet pour l'acide carbonique 1 atome de carbone et 1 atome d'oxygène (²), pour l'oxyde de carbone 2 atomes de carbone et 1 atome d'oxygène (³). Berzélius, dont nous connaissons les excellentes raisons au sujet des oxydes du carbone, prenait (¹) le méthane comme formé d'un volume de carbone et 4 d'hydrogène, l'éthylène comme contenant 2 volumes d'hydrogène et 1 de carbone. « On n'a rien à objecter, ajoute Dumas (⁵), au dernier de ces résultats, mais le premier suppose un mode de combinaison dont il n'existe pas d'exemple ».

Le Mémoire de Dumas (6) qui vient de fournir ces éléments de discussion s'éloigne, sur deux points encore, de la manière de voir de Berzélius. Ce sont les indications relatives au bore et au silicium.

Pour le bore, se basant sur la densité de vapeur du chlorure et du fluorure, Dumas adopte le poids atomique que nous avons conservé et qui nous fait écrire BCl<sup>3</sup>. Berzélius avait admis en 1818 une composition de l'acide borique qui aurait été représentée par BO<sup>2</sup>; cependant, par suite d'une erreur de méthode analytique, son poids atomique était à cette époque très voisin du nôtre. En 1826, le rapport exact étant établi, et l'acide

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. xxxvII.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, p. 504.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 509.

<sup>(\*)</sup> Combustion du méthane (Chimie appliquée aux Arts, t. I, p. 464).

<sup>(5)</sup> Combustion de l'éthylène (Ibid., t. I, p. 484).

<sup>(6)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. XXXIII, 1826, p. 337.

borique contenant 68,81 pour 100 d'oxygène, Berzélius considère différents sels :

Οχ	ygène pour
Biborate de potasse et de soude	5,734
Borax et borate neutre d'ammoniaque	11,468
Boracite et borate sesquibasique d'ammoniaque.	17,202
Bòrate bibasique de potasse	23,93
Borate tribasique de soude	35,40

100.

La formule Si, attribuée par Berzélius à la silice, n'avait pas subi de modification de 1818 à 1826. Résumons, d'après lui-même, son opinion sur ce point. « L'acide silicique est composé de 48,04 de silicium, et de 51,96 d'oxigène. Sa capacité de saturation varie comme celle de l'acide borique. Nous considérons comme ses combinaisons neutres, celles dans lesquelles sa capacité de saturation est d'un tiers de la quantité d'oxigène

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 376.

<sup>(2)</sup> Jahresbericht pour 1826. Tubingen, 1828,  $7^{\rm e}$  année, p. 76. G'est la seule formule qu'il donne, tandis que pour le bore il signale B=21,793 et B=43,586. Au point de vue où se place Dumas, c'est donc ce dernier poids qui représente l'atome. Voir aussi Poggendorf Annalen, 1. VIII, 1826, p. 20.

<sup>(3)</sup> J.-J. Berzélius, Théorie des proportion chimiques, 2° édition, p. 100. Paris, Didot; 1835.

<sup>(4)</sup> J.-J. Berzélius, Traité de Chimie, 2º édition, t. IV, p. 531. Paris, Didot; 1847.

<sup>(°)</sup> Ibid., p. 531.

qu'il contient, c'est-à-dire de 17,32 (1). L. Gmelin, pour des raisons de mème ordre, admettait pourtant Si comme nous le faisons aujourd'hui. Mais comment décider en cette matière? Dumas détermine la densité de vapeur du chlorure et du fluorure de silicium; il ne cherche pas le rapport du silicium au chlorure ou à l'oxygène, mais simplement ce que nous appelons aujourd'hui la grandeur moléculaire du chlorure et il trouve que la valeur de Berzélius doit être réduite de 3 à 1 : SiCl² et SiO au lieu de SiClª et SiO³ (²). Il laisse d'ailleurs cette question dans le doute.

Mais Dumas ne va guère insister sur la question des densités de vapeurs. Six ans après le Mémoire que nous venons d'analyser, il s'occupe (3) de la densité de vapeur du soufre et du phosphore. Pour le premier, « il faut admettre comme un fait que sa densité est triple de la densité calculée ». Pour le second, il est sobre « de réflexions sur ce résultat extraordinaire ». De même pour l'arsenic.

« Il ne peut donc rester aucun doute à ce sujet : la conséquence que l'on pouvait se permettre de tirer des densités des quatre corps simples naturellement gazeux et des densités observées dans le brome et l'iode en vapeur se trouve ouvertement et incontestablement démentie par les observations dont le phosphore, l'arsenic et le soufre ont été l'objet. Ainsi, il faut le déclarer nettement : les gaz, même quand ils sont simples, ne renferment pas, à volume égal, le même nombre d'atomes, du moins le même nombre d'atomes chimiques (4). »

Et. guère plus confiant en la loi de Dulong et Petit qui offre

<sup>(†)</sup> J.-J. Berzélius, *Traité de Chimie*, traduction française, f. II, p. 109. Bruxelles, Dumont; 1833.

<sup>(2)</sup> J.-B. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. XXXIII, 1826, p. 367. Signalons encore une différence peu importante entre la Table de Dumas et celle de Berzélius. Le chimiste français écrit Te () (Chimie appliquée aux Arts, t. III, p. 374), tandis que nous écrivons Te ()² (comme SO², SO³).

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. L, 1832, p. 170.

<sup>(\*)</sup> J.-B. Domas, Lecons de Philosophie chimique, p. 267. Paris, Ebrard; 1836.

non moins d'exceptions que la précédente, Dumas ne dissimule pas ses sentiments nouveaux à l'égard de la théorie atomique « qui a eu son beau moment il y a environ 20 ans (¹) », et il conclut que le mot atome devrait être effacé de la science (²).

Mais est-il surprenant que, devant des faits expérimentaux précis comme les densités de vapeur du mercure, du soufre et du phosphore, faits que nous nous sommes habitués à regarder comme anormaux. Dumas soit revenu momentanément (3) de ses projets d'appliquer au système chimique les idées d'Ampère? Beaucoup d'historiens ont regretté cet abandon. Mais pouvait-il ne pas se produire? Où les conclusions de Dumas sont-elles en défaut sur la science de son temps? On lui a reproché d'avoir supprimé la distinction entre molécules intégrantes et molécules élémentaires. Nous ne pensons pas que ce reproche soit fondé (1). Dumas distingue parfaitement atome chimique d'atome physique, mais il ne consacre pas la différence par un terme.

Cependant, si Dumas abandonnait la théorie atomique, que lui restait-il? Ouvrons la Chimie appliquée aux Arts; nous y verrons que l'introduction consacre un Chapitre aux Nombres proportionnels », et le suivant à la « Théorie atomique ». Dumas supprimait momentanément le second, et adhérait à la première théorie, non sans quelques importantes restrictions.

Les nombres proportionnels étaient d'ailleurs bien mieux qu'une théorie: c'était une simple constatation expérimentale à laquelle les chimistes réfractaires à l'atomisme entendaient bien conserver son caractère purement empirique. Nous trouvons une excellente définition dans la *Chimie appliquée auv Arts*:

- Le nombre proportionnel ou la proportion d'un corps est

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 271.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 290.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 271 : « Le sujet n'est point achevé. »

<sup>(4) «</sup> Ampère considère les molécules des gaz simples comme étant susceptibles d'une division ultérieure » (voir ce Volume, p. 351).

la quantité de ce corps en poids qui, en se combinant avec 10 d'oxigène, donne naissance au premier oxide. »

C'est simplement le système de Dalton. Et n'est-il pas curieux de constater que ceux qui suivaient à la lettre sa doctrine étaient précisément les adversaires de l'atomisme qu'il avait fondé?

D'ailleurs, on voit combien la base était précaire puisqu'elle s'appuyait sur une prétention injustifiable à connaître tous les oxydes et puisqu'elle amenait le bouleversement complet d'une série lorsqu'un oxyde inférieur nouveau était découvert.

Signalons les différences les plus importantes entre les deux systèmes. Il est évident que Hg<sup>2</sup>O et Cu<sup>2</sup>O de Berzélius (formules qui sont aussi les nôtres) restent, pour la Table des nombres proportionnels de 1828, ce qu'ils étaient pour le savant suédois en 1818, à savoir HgO et CuO. De même notre N<sup>2</sup>O redevient NO. Quant à l'eau, on n'a aucune raison de la formuler H<sup>2</sup>O.

D'ailleurs, il n'est pas besoin d'ajouter que la Table des nombres proportionnels, telle que Dumas nous la donne en 1828. n'est pas restée telle par la suite. Née d'une divergence de vue entre les principaux chimistes qui se sont occupés des proportions chimiques au commencement du xix<sup>e</sup> siècle, elle devait se maintenir dans la science officielle française jusque vers 1880 sous le nom de doctrine des équivalents.

Dalton, le fondateur de la théorie atomique, n'avait pas donné son adhésion à la loi de Gay-Lussac, elle était à ses yeux vraie dans certains cas, fausse dans d'autres: il en rejetait délibérément les conséquences philosophiques. Nous avons constaté dans sa 17<sup>e</sup> leçon faite à Londres en 1810 la raison de son scepticisme : c'est l'argument des gaz formés sans condensation où, pour celui qui ne distingue pas entre atome et molécule, les atomes du gaz élémentaire se sont divisés en se combinant.

Les compatriotes de Dalton ont, pour beaucoup, suivi ses traditions. Berzélius (1) les critique chez Thomson. Et si, sur

<sup>(1)</sup> Théorie des proportions chimiques, 2e édition française, 1385, p. 71,

ce point. Berzélius défendait sa manière de voir avec son obstination habituelle, il faut bien reconnaître qu'il ne la justifiait pas, sur le terrain philosophique.

Le cas de Gay-Lussac est plus difficile à analyser que celui de Dalton parce qu'il ne comporte pas un fait positif de méconnaissance. Le savant français ne s'occupe pas des atomes. Sa loi est un document expérimental, rien de plus (¹). Il ne rejette cependant pas les points de contact avec les découvertes de Dalton (²), mais il ne cherche pas à les fusionner avec sa loi. D'ailleurs, les formules sont rares dans les ouvrages de cette époque, et plus rares dans les Mémoires de Gay-Lussac que dans bien d'autres (³).

Ces deux écoles de Dalton et de Gay-Lussac adversaires ou non adhérentes aux principes qui guidaient ou avaient guidé Berzélius et Dumas devaient évoluer par la suite. La Table des proportions chimiques que nous avons puisée dans la *Chimie appliquée aux Arts* diffère beaucoup plus de celle que devait adopter plus tard Sainte-Claire Deville par exemple, que de celle de Berzélius. C'est que, pour rejeter la considération des atomes, les équivalentistes ne se sont pas privés des lois de Dulong et Petit, de Mitscherlich et autres (¹); ils arrivaient ainsi, s'appuyant sur les mêmes lois, à se rapprocher de plus

<sup>(1)</sup> J.-J. Berzélius, Théorie des proportions chimiques, 2e édition française, 1835, p. 10.

<sup>(2)</sup> Ceci d'après Ladenburg (trad., p. 56) à cérifier dans le Mémoire original de Gay-Lussac.

<sup>(3)</sup> Son Mémoire sur les oxydes de l'azote (Ann. de Chim. et de Phys., re série, t. I, 1816, p. 394) notamment ne contient pas une seule formule. Trente ans plus tard, aucun chimiste n'aurait manqué d'en donner la série si instructive pour l'azote : il n'y avait qu'à transcrire la composition en volumes. Le Traité de Gay-Lussac et Thénard ne contient ni formules ni équations. Celui de Berzélius, même l'édition de 1845, ne contient que de très rares formules. Dumas a contribué à l'emploi de ce précieux outil; il fut l'un des premiers à mettre les réactions en équations, mais celles-ci ne prirent toute leur importance qu'avec Laureut, puis Gerhardt.

<sup>(</sup>i) Veir notamment Pelouze et Fremy (Paris, Masson, 1855-1865; 6 vol.; t. I. p. 19). Citons la loi de Gay-Lussac dont « les exceptions ne diminuent en rien son importance dans les applications qu'on peut en taire à la détermination des équivalents chimiques » (p. 26).

### POIDS ATOMIQUES RAMENÉS A L'UNITÉ HYDROGÈNE.

	Berzélius.		Dumas 1828 (Chimie appl. aux Arts, t. I).	
Symboles.	1826. H = 1.	1833. H = 1.	р. \XXII. Équivalents.	p. L Atomiques.
0	16,026	8.013	8	16
C1	35,470	17.735	35,4	35,4
I	123,206	63,283	125,3	125.3
F1	18,734	9,367	9,35	18,7
N	14,186	7,093	14.15	14.15
S	32,239	16,120	16.1	33,2
Ph	31,436	15,717	15,67	31,35
В	21,793	10.914	21,7	10,88
C	12,250	6.125	6,00	6,02
Н	* T	0.500	1	T.
Se	79,263	39.631	39,62	79,35
As	75,329	37.665	37,63	75,26
Mb	95,920	47,960	47.8	95,6
Te	129,243	64,622	32.2	64.5
Pt	194,753	98,841	97,2	194,4
Cr.,	56,383	28.191	28,1	56,3
Tu	189,621	94,795	89,6	179,31
Sb	129,243	64,622	129	129,0
Si	44.469	22,221	22,7	14,8 act. 28,3
Au	199,207	99.604	198,8	198,8
Pd	114,526	53,359	57,17	112,6
Hg	202,863	101,431	202,1	100.1
Cu	63.415	31.707	63,3	63,3
Ni	59,215	29,622	32,07	64,15
Sn	117,839	58.920	58,8	117,6
Pb	207,458	103 729	106	212,1
Fe	54,363	27,181	27,I	54, 2
Zn	64,621	32.311	32,9	64,5
Mn	57,019	27,716	28,5	56.9
Al	27.431	13,716	9,1	27,45
Mg	25,378	12.689	12,6	25,35
Ca	41,030	20,515	20,1	40,9
Na	46,620	23,310	23.2	46,5 act. 23,0
Ag	216,611	108,305	108,1	216,25 » 107,88
Ві	213.208	106.604	70.9	212,8

en plus de la doctrine atomique; il ne subsistait comme barrière qu'un malentendu de mots et quelques divergences de vues, notamment en ce qui concerne l'eau qui est toujours HO. l'oxygène O = 8 au lieu de notre chiffre 16, le carbone C = 6 au lieu de notre chiffre 12.

Nous reviendrons sur cette question dans notre Chapitre XIV; mais puisque la période que nous étudions s'occupera surtout de Chimie organique, cherchons seulement à accuser les divergences des principales écoles au sujet des formules des composés carbonés.

Nous savons que Dumas adoptait H=1, O=16, C=6. Par conséquent, le savant français écrivait notre éthylène  $C^4H^4$  (en combinaison  $C^4H^4$ , libre  $C^2H^2$ ) au lieu de  $C^2H^4$ . Grandeur moléculaire à part, ses formules diffèrent des nôtres seulement par les atomes de carbone qui y sont doubles.

Nous avons vu que Berzélius avait adopté en 1826 H=1, O=16 et C=12. Il ne devrait donc exister aucune différence entre ses formules et les nôtres; mais une distinction spécieuse était intervenue dans son système, qui ne devait pas tarder à les modifier notablement. La Table de 1826 mentionnait pour les éléments intéressés les poids et de l'atome simple et de l'atome double; on y trouve H=1 et H=2, Cl=35,47 et Cl=70,94. En tête des colonnes figure, comme base du système, H=1. Comment et pour quelle raison Berzélius a-t-il été amené à modifier ce point de départ ? On pourrait le rechercher après coup, mais nous n'avons pas pu en trouver l'explication dans ses travaux. Toujours est-il que, dans une édition de son Traité datée de 1833 (¹), il place en tête des colonnes H=1, tous les poids sont dédoublés et, par conséquent, toutes les formules doublées (²). A part les poids de

<sup>(1)</sup> J.-J. Berzélius, Traité de Chimie, 2º édition française. Bruxelles, Dumont, 1833; 8 vol. (à la fin du 5º volume).

<sup>(2)</sup> J.-J. Berzélius, Théorie des proportions chimiques, 2º édition française. Paris, Didot, 1835; 1 vol. Cet exposé nous paraît conforme à celui faisant partie de l'Ouvrage précédent. Au sajet des formules d'atomes doubles, il n'y a rien de plus que ce que nous avons trouvé dans le Mémoire de 1826.

quelques éléments (Ag, les métaux alcalins. Si et B), cette différence est la seule existant entre la notation de Berzé lius et la nôtre. Nous verrons que Liebig et Wöhler écrivent le radical benzoïle C<sup>14</sup> H<sup>10</sup> O<sup>2</sup>, au lieu de C<sup>7</sup> H<sup>5</sup> O.

Pour compléter ce Tableau du système chimique vers 1835, il ne nous reste à signaler que la classification des éléments non métalliques. Dumas, qui avait tenté d'appliquer au système chimique l'hypothèse d'Ampère et Avogadro, devait être, pour les mêmes raisons, mais avec plus de bonheur, le promoteur d'un classement qui est encore le nôtre aujourd'hui. En effet, Dumas (¹) réunit dans le premier groupe (fluor, chlore, brome, iode) les éléments dont 1 demi-atome s'unit à 1 demi-atome d'hydrogène pour donner 1 atome d'acide. Sur le même principe, il base la création des trois autres groupes: 1º soufre, sélénium et oxygène (ce dernier est distingué à cause de son caractère indifférent): 2º azote, phosphore, arsenic: 3º bore, silicium, carbone (on distingue ici les deux premiers dont les combinaisons hydrogénées sont inconnues).

Ainsi se termine cette étude par une solution toute naturelle au moins d'une partie du problème, puisque les poids atomiques des éléments et leurs propriétés sont deux facteurs également importants du même problème.

### III. - Notions fondamentales de la Chimie organique.

Pour administrer la preuve de la justesse de sa conception, Dalton avait, il est vrai, invoqué principalement la composition de certains composés très simples du carbone. Personne ne pouvait plus douter qu'ils ne suivissent les lois des proportions chimiques. Mais la chimie de Dalton ne voyait guère au delà de quelques gaz; avec l'histoire de composés carbonés plus complexes, provenant tous exclusivement à l'époque des êtres organisés, commençait la chimie dite organique. Bien des années allaient s'écouler avant qu'elle s'identifiat avec la chimie du carbone.

<sup>(1)</sup> J.-B. Dumas, Chimie appliquée aux Arts, t. I, p. LXXV.

Et, tout d'abord, on regardait ces composés mystérieux, formés sous l'influence des lois de la vie, comme soustraits à l'influence des lois de poids. Berzélius nous le déclare encore en 1819:

« Les lois qui limitent les combinaisons des atomes élémentaires dans la nature organique diffèrent beaucoup de celles qui régissent la nature inorganique, et permettent une telle multiplicité dans les combinaisons, qu'on peut dire qu'il n'y existe aucune proportion déterminée (¹). »

Et cependant Chevreul professait à cette époque une notion tout à fait exacte de ce principe fondamental. Dans ses « Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale (²) », ouvrage admirable où il récapitule, en 1823, dix années de travaux sur la matière, il définit l'espèce « une collection de corps identiques par la nature, la proportion et l'arrangement de leurs éléments (³) ».

On pourrait peut-être faire à cette définition une objection de détail, à savoir qu'il n'y a pas pour nous, dans le cas prévu par Chevreul, une collection de corps, mais un seul corps. C'est pourquoi au terme espèce nous préférons généralement celui d'individu. Mais Chevreul, qui classe en naturaliste, cherchait probablement, dans le dédale des mélanges qu'il avait à examiner, à distinguer aussi les principes immédiats d'après leur origine, tout en reconnaissant l'identité parfaite de leur nature. Une autre citation nous montrera encore combien nette est sa pensée. « La découverte d'un petit nombre d'espèces de corps gras susceptibles de s'unir ensemble en proportions indéfinies explique les différences de fusibilité, d'odeur, de saveur, que présente ce nombre prodigieux de suifs, de graisses, de beurres et d'huiles que nous rencontrons dans les êtres organisés, en même temps qu'elle ramène aux lois des compositions définies une classe entière de matières qui sem-

<sup>(1)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques, p. 40. Paris, Méquignon; 1819.

<sup>(2)</sup> Paris, Levrault; 1823.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 2.

blaient s'y soustraire. Il est évident que les stéarines, l'oléine, la phocéine, la butirine, l'hircine, sont aux suifs, aux graisses, aux beurres, aux huiles qu'elles constituent, ce que les métaux qui, comme l'étain et le plomb, l'étain et le cuivre, peuvent s'allier ensemble en proportions indéfinies, sont à leurs alliages (1).

Mais revenons à Berzélius. Quelle idée se fait-il, en 1819, de la chimie organique? « Les substances organiques qui ont entièrement les mêmes propriétés ont aussi la même composition (²). » Encore une erreur relevée par la seule définition de Chevreul: « Dans la nature organique, les degrés de combinaison sont presque à l'infini, et n'ont aucune analogie avec ceux qu'offre la nature inorganique (³). »

On sait que le savant suédois appelait atomes composés notamment les oxydes acides ou basiques des éléments. « Les atomes composés organiques ont au moins trois éléments (¹). » Chevreul ne prend pas le ton doctoral, mais il reste dans la vérité de la science de son temps, en remarquant que les composés organiques sont « presque toujours ternaires ou quaternaires (³) ». Mais ce qui, depuis l'époque de Lavoisier, est une simple constatation de fait, devient chez Berzélius un principe. Et comment celui-ci pouvait-il être compatible avec l'électrochimie? Il fait de vains efforts pour y trouver un fil conducteur. «La structure des atomes organiques est tout à fait différente de celle des atomes inorganiques. Leurs rapports électrochimiques diffèrent aussi essentiellement (6). » Et les considérations qui commentent cet aphorisme sont devenues illisibles aujourd'hui (¹).

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 399.

<sup>(2)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques, p. 41. Paris, Méquignon; 1819.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 11.

<sup>(4)</sup> Ibid., p. 42.

<sup>(5)</sup> Recherches chimiques sur les corps gras, p. 400.

<sup>(6)</sup> Essai sur la théorie des proportionss chimiques, p. 95. Paris, Méquignon; 1819.

<sup>(7)</sup> Berzélius les a retranchées dans l'édition suivante (Paris, Didot; 1835), et il se contente de dire (p. 61): « Dans la nature organique, l'état des choses est différent, »

On peut en dire autant de ses essais (¹) pour classer les atomes organiques, comme nous l'avons vu faire, sans grand intérêt d'ailleurs, pour les composés inorganiques (²). Le seul point qui mérite d'attirer notre attention c'est que « lorsque les atomes organiques de premier ordre se combinent avec les atomes composés inorganiques de premier ordre, ils suivent (d'après notre expérience actuelle) les mêmes lois que les atomes composés inorganiques entre eux (³) ». C'est là un lien entre la chimie minérale et la chimie du carbone qui sera utilisé notamment pour déterminer les poids des molécules.

Peut-on voir dans ces idées de Berzélius un aperçu intéressant ou simplement vrai sur la Chimie organique? Au contraire, elles le conduisent à émettre des doutes injustifiables sur des faits en contradiction avec ses principes (¹). Un système qui conduit seulement à fermer les yeux aux vérités nouvelles est sans doute un détestable système. Comment, d'ailleurs, concilier ce scepticisme avec l'existence avérée des carbures gazeux dont la composition était parfaitement connue depuis Dalton?

Berzélius termine ses considérations sur la nature organique par des restrictions encore une fois injustifiables à l'égard de faits mis en lumière par Gay-Lussac :

« Quelques chimistes ont envisagé la composition des corps organiques d'une manière différente de celle que je viens d'exposer, d'après mes propres expériences. Elle est représentée par les combinaisons inorganiques binaires qui peuvent résulter de leurs éléments. Ainsi, l'on a trouvé que la composi-

<sup>(1)</sup> Théorie des proportions chimiques, p. 43-44, 1819.

<sup>(2)</sup> Voir plus haut (Chap. VII, § V), Berzélius et les poids atomiques.

<sup>(3)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques, p. 45. Paris; 1819.

<sup>(\*)</sup> Essai sur la théorie des proportions chimiques, p. 42, 1819: « M. de Saussure fils a trouvé, par l'analyse du naphte d'amiano, et M. Houton-Labillardière, par celle de l'huile de térébenthine, que ces substances ne contiennent pas d'oxigène.... Quoique, en théorie, rien ne s'oppose à la possibilité d'une semblable production organique, je crois pourtant que, avant d'admettre décidément qu'il n'eatre point d'oxigène dans ces substances, il convient de faire de nouvelles expériences où l'on chercherait uniquement à découvrir s'il ne s'y trouverait pas une petite quantité de cet élément, »

tion de l'alcohol peut être représentée par un volume de gaz oléfiant uni à un volume d'eau à l'état de gaz; celle de l'éther, par deux volumes de gaz oléfiant combinés avec un volume d'eau à l'état de gaz; celle du sucre, par un volume d'eau en gaz combiné avec un volume de carbone à l'état de gaz. Cette manière de représenter la composition des substances organiques est fondée sur les découvertes faites, par M. Gay-Lussac, des rapports dans lesquels les gaz se combinent entre eux; mais, quand même cette hypothèse donnerait une juste idée de la composition de l'alcohol et de l'éther, il en serait autrement à l'égard du sucre, puisqu'il en existe trois espèces, dont les différences, tant en propriétés spécifiques qu'en composition, resteraient inexplicables, d'après cette manière d'envisager la composition organique. Or, comme le nombre de ces substances, dont la composition peut être fidèlement représentée de cette manière, est très limité, il est à souhaiter que l'on renonce à cette idée, puisqu'elle nous conduit souvent à corriger des résultats obtenus par les expériences, d'après une formule dont ils peuvent se rapprocher, sans que néanmoins ils s'accordent parfaitement avec elle (1). »

On aurait pu demander à Berzélius de prendre ce qu'il y avait d'excellent dans le travail de Gay-Lussac et de rejeter le reste. Mais cette fois, pour se montrer réfractaire aux découvertes d'autrui, il avait un motif. Ce motif, philosophique et élevé, était toutefois de pure doctrine: c'était la force vitale (²). Il faut dire que celle-ci était admise par la généralité des chimistes à cette époque. Cependant, si elle n'avait pas entravé des expérimentateurs simples comme Chevreul, elle devait faire sentir son joug aux savants dogmatiques.

« L'idée systématique, a dit un grand savant, donne à l'esprit une sorte d'assurance trompeuse et une inflexibilité qui s'accordent mal avec la liberté du doute que doit garder

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 46.

<sup>(2)</sup> Voir la dernière édition française du Traité de Berzélius (Paris, Didot). Le Tome V, qui aborde la Chimie organique et qui est daté de 1849, débute par une dissertation de six pages sur la force vitale.

l'expérimentateur dans ses recherches. Les systèmes sont tous nécessairement incomplets; ils ne sauraient représenter tout ce qui est dans la nature, mais seulement ce qui est dans l'esprit des hommes. Or, pour trouver la vérité, il suffit que le savant se mette en face de la nature, qu'il l'interroge librement en suivant la méthode expérimentale à l'aide de moyens d'investigation de plus en plus parfaits, et je pense que dans ce cas le seul système philosophique consiste à n'en pas avoir (1). »

« La vie est l'ensemble des fonctions qui résistent à la mort. » Cette définition de Bichat, si contraire pourtant à l'esprit de Lavoisier qui avait démontré que la vie est une combustion (²), devait exercer sur l'esprit des chimistes du début du xix<sup>e</sup> siècle un inexplicable ascendant. Et, en 1841, nous entendrons encore un jeune savant, regardé comme un révolutionnaire, nous déclarer que « les forces chimiques sont opposées aux forces vitales...,. Le Chimiste brûle, il détruit, il opère par analyse. La force vitale seule opère la synthèse (³) ».

Mais cet ascendant a des degrés. Sans nous astreindre à de fastidieuses recherches bibliographiques, nous possédons un moyen très simple de le constater dans la comparaison de deux Traités parus vers 1830, celui de Dumas et l'édition correspondante de Berzélius. A ce moment, Gay-Lussac avait exécuté ses beaux travaux sur le cyanogène (1815). Liebig était venu travailler à Paris, où il avait poursuivi, en collaboration avec lui,

<sup>(1)</sup> Cl. Bernard, Du progrès dans les sciences physiologiques (La Science expérimentale. Paris, Baillière, dans Bibliohèque scientifique contemporaine, p. 84).

<sup>(2)</sup> Él. Bernard, Définition de la vie (dans le même volume): « Toute science digne de ce nom est celle qui, connaissant les lois précises des phénomènes, les prédit sûrement et les maîtrise quand ils sont à sa portée. Tout ce qui reste en dehors de ce caractère n'est qu'empirisme ou ignorance, car il ne saurait y avoir de demi-sciences ou de sciences conjecturales. C'est une erreur profonde de croire que dans les corps vivants nous ayons à nous préoccuper de l'essence même et du principe de la vie. Nous ne pouvons remonter au principe de rien, et le physiologiste n'a pas plus affaire avec le principe de la vie que le chimiste avec le principe de l'affinité des corps (p. 182).

<sup>(3)</sup> Ch. GERHARDT.

ses recherches sur l'acide fulminique. Enfin, en 1828, Wöhler avait exécuté cette brillante synthèse de l'urée. Il y avait donc là toute une famille dont l'existence était en flagrante contradiction avec le principe. Et la distinction de l'école devenait bien gênante.

Berzélius, en 1833, regarde l'urée comme « tenant le milieu entre les substances organiques et inorganiques relativement à sa composition, à sa propriété de cristalliser, et de pouvoir être fabriquée de toutes pièces (1) ».

Dans le premier volume de son Traité de Chimie appliquée aux arts (1828), où il s'occupe exclusivement de produits minéraux, Dumas classe, à côté des oxydes du carbone, du gaz des marais et du gaz oléfiant, l'essence de térébenthine, la naphtaline, le cyanogène, l'acide fulminique, etc. Il est vrai qu'il le fait sans aucun commentaire.

Mais prenons dans ces deux ouvrages les chapitres correspondants qui servent d'introduction à la Chimie organique.

Berzélius nous surprend par la pauvreté et la mesquinerie de ses idées. Peut-il en être autrement? Il a deux principes qu'il veut appliquer à tout prix : la force vitale et l'électrochimie; et ces deux principes sont totalement faux.

Il confond constamment substance organique et substance organisée. « Quand même nous parviendrions avec le temps à produire avec des corps inorganiques plusieurs substances d'une composition analogue à celle des produits organiques, cette imitation incomplète est trop restreinte pour que nous puission espérer de produire des corps organiques, comme nous réussissons, dans la plupart des cas, à confirmer l'analyse des corps inorganiques, en faisant leur synthèse (²). » Un corps vivant est un laboratoire où les opérations chimiques s'exécutent par des instruments; « ces instruments reçoivent le nom d'organes, et c'est de là que vient le nom de nature organique qu'on a donné à la nature vivante, et que nous étendons

<sup>(1)</sup> J. Berzi Lius, *Traité de Chimie*, trad. Esslinger (8 vol., Bruxelles, Dumont, 1833), t. VII, p. 370.

<sup>(2)</sup> Ibid., t. V, p. 13.

aux résidus et aux produits des corps vivants jusqu'à ce que leurs éléments se trouvent combinés absolument de la même manière que dans la nature inorganique (1) ». D'ailleurs « tout ce qui tient à la nature organique annonce un but sage et se distingue comme production d'un entendement supérieur (2) ». C'est presque un cours de morale.

Mais ce qui est plus curieux, c'est l'électrochimie appliquée à la chimie du carbone. « L'acide oxalique, qui est un des acides les plus puissants, a un radical beaucoup plus électronégatif que l'acide carbonique. Mais le premier de ces acides est produit immédiatement par un corps vivant, ou il est un des résultats de la destruction des corps organiques arrivée à un certain point, et par là son radical a acquis des propriétés électrochimiques toutes différentes de celles qu'il peut conserver, après avoir repassé de cet état à l'espèce de combinaison qui constitue la nature inorganique.

» Les oxides des radicaux composés prennent donc, dans les organes des corps vivans qui les produisent, un état électrochimique particulier, qui ne dépend pas seulement de la nature de l'élément inorganique employé, mais principalement de la structure propre à l'organe vivant, et, en partant de ce point de vue, il paraît tout naturel d'admettre que la nature organique peut contenir deux corps qui, quoique formés des mêmes élémens et en même poids relatifs, jouissent de propriétés différentes (3).

» C'est donc par suite de la tendance qu'ont les éléments inorganiques, de reprendre leurs propriétés chimiques primitives, que les produits chimiques de la nature vivante sont détruits peu à peu (3). » Cette destruction s'opère par fermentation ou putréfaction.

Que nous dit Dumas sur les mêmes questions? Il est partisan de la théorie électrochimique, mais, pas plus que Davy, il n'est

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 4.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 3.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 30. Notons cette bizarre explication de l'isomérie.

<sup>(\*)</sup> Ibid., p. 11.

homme à s'v enlizer; il v reconnaît une constitution des sels conforme aux idées des auteurs de la « Classification méthodique », mais n'a garde de l'introduire de force dans tous les chapitres de la science chimique. Les « Considérations générales sur la composition théorique des matières organiques », formant un chapitre de la Chimie as pliquée aux Arts (1), ne parlent d'électrochimie que pour y signaler les caractères d'une « théorie au moins inutile et souvent dangereuse (2) ». S'il croit à la force vitale, ce qu'il se garde bien de nous dire, il discute comme si elle n'existait pas pour le chimiste. « Les chimistes qui soutiennent que les substances organiques ont quelque chose de spécifique dans leur arrangement moléculaire me semblent tout aussi fondés dans leur opinion, que les minéralogistes, qui veulent ou qui voulaient voir dans les minéraux autre chose que des espèces chimiques ordinaires. M. Berzélius, qui eut si longtemps à combattre ces opinions, et qui en a si habilement triomphé en ce qui concerne les espèces minéralogiques, s'est luimême laissé préoccuper à l'égard de la Chimie organique, ce me semble, précisément par le système d'idées qu'il a déjà renversé dans ce cas particulier (3). »

Et autant les pages de Berzélius sont fastidieuses, autant celles de Dumas sont claires, logiques, élégantes. Elles ne nous donnent pas seulement une idée synthétique de la science de l'époque. Avec une rare pénétration, Dumas a « la conviction intime et profonde que les progrès futurs de la Chimie générale seront dus à l'application des lois observées dans la Chimie organique (¹) ». Peut-on mieux renier la force vitale? Et Dumas pouvait-il affirmer d'une manière plus effective, et avant son illustre compatriote Claude Bernard, que si elle existe, le physiologiste n'a pas plus à s'en occuper que le chimiste de l'affinité?

Notion de l'isomérie. Ce n'est pas que cette notion soit

<sup>(1)</sup> Paris, Béchet, 6 vol., 1828-1843; t. V, 1835, p. 72.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 74.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 78.

<sup>(4)</sup> Ibid., p. 80.

d'une importance particulière pour la période dont l'étude fait l'objet de ce Chapitre. Mais il est utile pour l'histoire de pointer les premières manifestations de faits qui ont contribué à attirer l'attention sur la constitution organique, bien que leur signification exacte ne se soit dégagée que beaucoup plus tard.

Chevreul, en 1823, nous a donné de l'individu organique une définition (¹) où il a prévu l'isomérie. Dans ses Commentaires, il affirme son existence : « On sait qu'il y a des substances qui donnent à l'analyse les mèmes éléments unis dans la même proportion et qui sont loin d'avoir les mêmes propriétés. » Et il ajoute : « Si l'on s'arrête aux limites de l'expérience, on ne voit pas d'autre manière de concevoir ce cas qu'en recourant à des arrangements divers d'atomes ou de particules (²). »

Faut-il maintenant rechercher la première manifestation du fait, ou bien convient-il de faire valoir celui qui, le premier, a donné à la notion nouvelle son importance doctrinale?

Dans le premier cas, nous aurions à citer notamment Liebig, Wöhler et Gay-Lussac, qui avaient étudié vers 1824 les sels des acides cyanique et fulminique (3), Faraday (4) qui trouve un isomère (butylène?) du gaz oléfiant, Berzélius qui reconnaît en 1830 l'identité de composition des acides racémique et tartrique (5). Réfractaire d'abord à la notion, le savant suédois

<sup>(1)</sup> Voir ce Volume, au début de ce paragraphe III.

<sup>(2)</sup> Recherches chimiques sur les corps gras, p. 3. Paris; 1823.

<sup>(3)</sup> Liebig et Gay-Lussac reconnaissent que les fulminates sont un e genre de sels particulier » de l'acide cyanique (Ann. de Chim., 2º série, t. XXV, 1824, p. 305). Wöhler constate que les cyanates et les fulminates n'ont de commun que leur composition (Ann. de Chim., 2º série, t. XXVII, p. 190).

<sup>(4)</sup> Phil. Transact., 1825, p. 460.

<sup>(5)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. XLVI, 1831, p. 113, article reproduit de Pogg. Ann., t. XIX, p. 305, qui le puise dans les publications de l'Académie de Stockholm. L'acide racémique, découvert par un fabricant de Thann, avait été décrit par John sous le nom d'acide des Vosges. Gay-Lussac avait reconnu que cet acide est différent de l'acide tartrique (même article, p. 129).

lui donne un nom, c'est l'isomérie (1). L'année suivante (2), revenant au cas étudié par Faraday, il lui adjoint la notion de polymérie (3).

Mais pourquoi chercher à préciser une notion qui ne peut être que vague à cette époque? La création prématurée d'un terme est-elle pour la science autre chose qu'une entrave? Berzélius nous fournirait aisément une preuve à cet égard.

Il cherche d'abord à distinguer une troisième notion, la métamérie. Envisageant le sulfate stanneux et le sulfite stannique, il voit dans la possibilité de l'existence de ces deux sels un cas de « métamérie ». Mais alors on aurait pu lui demander à quels cas il réservait le terme isomérie. Il se garde bien de le délimiter, et des deux termes isomérie et métamérie l'un au moins

<sup>(</sup>¹) Même article (Ann. de Chim., p. 136). Voir aussi Jahresb. (11e année, 1831), Tubingen, 1832, p. 44. Dans l'article français, nous trouvons page 146: « Les acides tartriques décrits précédemment sont le premier exemple bien constaté d'isomérie. » Assertion d'ailleurs en contradiction avec celle de la page 141: « L'acide cyanique et l'acide fulminique fournissent un autre exemple bien certain. » Le Traité de Dumas (t. I, 1828, p. 528 et 529) montre que la notion était déjà bien établie.

Ladenburg (Histoire du développement de la Chimie, p. 111. Paris, Hermann; 1909) prétend que Berzélius crée le terme d'isomère pour les corps différents de propriétés, mais de même composition et de même poids atomique. Il est vrai que, à notre point de vue, les acides tartriques étaient le premier exemple d'isomérie véritable; mais Berzélius ne l'a pas su et ne pouvait pas le savoir. Dumas (loc. cit.) attribue la même grandeur moléculaire aux acides cyanique et fulminique, et Berzélius lui-même dit : « L'acide fulminique a la même composition, le même poids atomique et la même capacité de saturation que l'acide cyanique. » (Traité, 2º édition française, p. 714. Paris, Didot; 1845, 1º vol.)

<sup>(2)</sup> Jahresberichte (12e année, 1832), Tubingen, 1833, p. 63.

<sup>(3)</sup> Ladenburg dit à ce sujet (loc. cit., p. 111) : « A cette époque, comme on le voit, Berzélius considérait aussi les densités de vapeur des combinaisons comme définissant leur poids atomique. » Cette assertion nous paraît inexacte : 1º elle est contraire au caractère de l'œuvre de Berzélius; 2º l'indication de grandeur moléculaire dans le cas visé est donnée par Faraday lui-même; 3º la comparaison entre les Traités de Berzélius et de Dumas montre clairement que le savant suédois ne s'occupait pas de ces questions qui primaient chez Dumas.

est inutile (1). Et, précisément après avoir créé cette notion, Berzélius en cite comme exemple les acides cyanique et cyanurique que nous regardons sans aucun doute comme un cas de polymérisation.

Dumas, au contraire, par les travaux qu'il avait à ce moment publiés sur la théorie des radicaux, était bien préparé à nous donner une appréciation juste de la notion de l'isomérie. Il en détermine la genèse qui est plutôt dans une tendance des esprits, et, bien que l'examinant au point de vue précaire de de l'électrochimie, il signale (²) que « presque toutes les combinaisons de nature organique renferment du carbone à deux états », que l'isomérie est un phénomène nécessaire », et enfin que « l'isomérie, comme toutes les grandes lois naturelles, loin de se présenter seulement dans quelques circonstances tranchées, peut revêtir une foule de nuances, et paraît capable d'atteindre tous les corps d'une manière plus ou moins profonde ».

Mais on ne pouvait prétendre apprécier ces nuances qu'après avoir fixé ce qui devait être la base de la chimie du carbone, la notion de radical.

Notion de radical. Pour Lavoisier, le radical est partie constituante d'un corps composé, acide ou base. Parfois, c'est un élément : il nous parle du radical de l'eau (3); parfois un radical est formé d'hydrogène et de carbone réunis de manière à ne former qu'une seule base (4).

Le travail magistral de Gay-Lussac sur le cyanogène paru en

<sup>(1)</sup> En effet, plusieurs auteurs modernes (Dictionnaire de Wurtz, t. II. p. 142) distinguent dans l'isomérie (terme général) la polymérie et la métamérie. Berzélius nous dit, au contraire : « Um solche Fälle bestimmt von Isomerie zu unterscheiden » (p. 64); Berthelot, en 1860. (Chimie organique fondée sur la synthèse, t. II. p. 658), établit une distinction entre isomérie proprement dite et métamérie; elle nous paraît discutable.

<sup>(2)</sup> Dumas, Lettre à Ampère sur l'isomérie (Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, 1. XLVI, 1831, p. 324. Voir aussi Robiquet, même volume, p. 51.

<sup>(3)</sup> LAVOISIER, Traité de Chimie, 2° édition, t. I, p. 87. Paris, Cuchet, 1793, 2 vol.

<sup>(\*)</sup> *Ibid*, p. 197.

1815 (1) devait beaucoup contribuer à fixer cette notion : d'une part, les analogies du cyanogène avec le chlore dont la nature élémentaire venait d'être admise par Gay-Lussac, et avec l'iode qu'il venait de découvrir; d'autre part, sa composition de carbone et azote qui provoquait un rapprochement très instinctif avec l'ammoniaque. Rappelons que c'est Berthollet, son maître, qui avait déterminé la composition de celle-ci, ainsi que de l'acide cyanhydrique.

A la même époque, il appliquait d'une manière tout à fait neuve la densité de vapeur à l'étude de l'alcool et de l'éther : le poids spécifique de la vapeur d'alcool est égal à la somme des poids spécifiques de la vapeur d'eau et du gaz oléfiant; le poids spécifique de la vapeur d'éther est égal à la même somme, mais en y remplaçant un volume de gaz oléfiant par deux volumes du même gaz. On était donc fondé à considérer l'eau et le gaz oléfiant comme principes constituants de l'alcool et de l'éther.

En 1816, Robiquet et Colin (2) avaient découvert que l'éther chlorhydrique peut être considéré comme une combinaison d'acide chlorhydrique et de gaz oléfiant.

Mais c'est la période qui nous occupe qui voit paraître le premier Mémoire vraiment important sur les radicaux. Il s'agit du travail de Dumas et Boullay fils « Sur les éthers composés (³) ». Nous allons en faire l'analyse.

Les auteurs reconnaissent l'existence de trois sortes d'éthers: 1° les éthers sulfurique, phosphorique, arsénique, qui ont été démontrés identiques (notre oxyde d'éthyle) par Boullay père: 2° la seconde classe contient les produits de la combinaison de l'hydrogène bicarboné (gaz oléfiant) avec les différents hydracides; ils avaient été étudiés par Robiquet et Colin; 3° la troisième classe (nos éthers-sels), parmi lesquels les auteurs choisissent comme objet de leurs recherches les éthers nitrique, acétique, benzoïque, et oxalique).

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys.

<sup>(2)</sup> Ibid.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. XXXVII, 1828, p. 15.

Thénard (1) et, après lui, d'autres chimistes avaient considéré ces derniers comme formés d'acide anhydre et d'alcool. Berzélius (2) avait préféré les regarder comme des combinaisons d'acides hydratés et d'éther. La différence entre ces deux conceptions gisait, on le voit, dans la situation qu'on attribuait à l'eau. Dumas et Boullay montrent que cette eau a disparu.

Ils supposent : « que les éthers composés cités sont formés d'un acide oxygéné et d'éther sulfurique ». « Si on retire de l'alcool au moyen de la potasse, c'est que l'éther sulfurique naissant s'empare de l'eau nécessaire pour repasser à l'état d'alcool. »

## Éther hyponitreux. — Son analyse donne

G	32,69:0,414=8	vol 4
	-	•
Λz	$19,00:0,9^{-6}=2$	ī
Н	6.85:0.0687=10	5
0	41, 6: 1, 1026 = 6	2

que l'on peut considérer comme se répartissant :

$$\begin{array}{c} \left. \begin{array}{c} f^{vol} \; C \\ 5^{vol} \; H \\ 1, 5 \; O \end{array} \right) \; r^{vol} \; \text{ ether} \; + \; \frac{r^{vol}}{r^{vol}} \frac{N}{5} \; O \; \stackrel{r^{vol}}{\sim} \; \text{acide} \\ \text{hyponitreux}. \end{array}$$

### La densité de vapeur donne 2,62. Or

2 vol vapeur d'éther	5,1664
3 <sup>vol</sup> oxygène	3,3078
2 <sup>vol</sup> azote	1,9514
	$\frac{10,1256}{10,1256}$ : $4 = 2,6064$
	, 1

« l'éther nitrique est donc formé d'un volume d'éther sulfurique et probablement d'un volume d'acide hyponitreux sans condensation ».

# Éther acétique. — Analyse :

G	53,95	$16^{\text{vol}} \ 54,65 : 0,414 = 132$
$\odot \dots \dots$	37,33	$4^{\text{vol}} 36,28:1,1026 = 33$
Н	8,72	$16^{\text{vol}}$ 9.07: 0,0687 = 132

<sup>(1)</sup> Berzélius, Jahresberichte, 8e année, p. 288.

<sup>(2)</sup> Ibid., 7e année, p. 275.

On peut donc considérer l'éther acétique comme formé d'un atome d'éther sulfurique IH<sup>10</sup>C<sup>8</sup>O et d'un atome d'acide acétique H<sup>6</sup>C<sup>8</sup>O<sup>3</sup>. La densité de vapeur trouvée est 3.067.

16 vol hydrogène.
 1,1008
 16 × 0,0687 = 1.099

 16 vol carbone...
 6,7520
 16 × 0,414 = 6,624

 
$$\uparrow$$
 vol oxygène...
 4,1104
 4 × 1,1026 = 4,4104

 12,2632 :  $\mathring{4} = 3,065$ 

Éther benzoïque.

		101
C	73,32	38
0	19,10	22
H	7.87	í

Cette composition est représentée par un atome d'acide benzoïque  $C^{14}\,H^{30}\,O^3$ , plus un atome d'éther sulfurique  $H^{10}\,C^8\,O$ .

Densité de vapeur 5,409.

Éther oxalique.

		vol
G	18,95	1.2
H	44.09	10
0	6,96	4

donc un atome d'éther sulfurique  $H^{10}\,C^8\,O$  et un atome d'acide oxalique  $C^4\,O^3$ .

Densité de vapeur 5,087.

« Le résultat le plus immédiat de nos recherches, concluent les auteurs, consiste à regarder l'éther sulfurique comme une base salifiable, et l'alcool comme un hydrate d'éther. On obtient ainsi pour la composition de ces deux corps :

» Et pour les éthers hyponitreux, acétique et benzoïque, que nous venons d'analyser, il est très probable qu'ils sont formés de :

o<sup>vol</sup>, 5 vapeur d'éther sulfurique o<sup>vol</sup>, 5 vapeur acide

» l'éther oxalique fait exception, et contient :

r<sup>vol</sup> vapeur d'éther sulfurique r<sup>vol</sup> vapeur acide.

" Mais les uns et les autres, comparés à l'alcool, n'en diffèrent qu'en ce que le volume de vapeur acide remplace un volume pareil de vapeur aqueuse."

En outre, et c'est le fait le plus intéressant au point des radicaux où nous nous sommes placés, Dumas et Boullay assimilant l'hydrogène bicarboné à l'ammoniaque. Ils invoquent no tamment l'insolubilité de ce gaz pour expliquer sa neutralité envers les réactifs colorés.

Hydrochlorate d'ammoniaque	Az H³	2 H Ch	
» d'hydrogène bicarboné	2 H2 C2	2 H Ch	
Hyponitrite d'ammoniaque hydraté	2 Az H3	AzAz	нін
» d'hydrogène bicarboné hydraté.	4 C2 H2	AzAz	нін
Acétate d'ammoniaque hydraté	$-2AzH^3$	He Cr ()3	ПН
» d'hydrogène bicarboné hydraté	4 H2 C2	H6 C4 O3	нін
Benzoate d'ammoniaque hydraté	2 Az H3	$\mathrm{H}_{15}\mathrm{C}_{30}\mathrm{O}_3$	ПН
» d'hydrogène bicarboné hydraté	$4\mathrm{H}^2\mathrm{C}^2$	H <sub>15</sub> C <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	ПН
Oxalate d'ammoniaque sec	$2.\mathrm{Az}\mathrm{H}^3$	Ct O3	НΉ
» d'hydrogène bicarboné hydraté	4 H2 C2	(1/10)3	нін
Hydrate d'hydrog, bicarb, bibasique (éther).	4 H2 C2		H'H
» » (alcool).	4H2C2		$_2\mathrm{H^{'}H}$
Ammoniaque liquide	$\Lambda z H^3$		2 H H

Nous passons sous silence les considérations par lesquelles les auteurs, entraînés par ce que leurs idées avaient de séduisant, comparaient le sucre de raisin au carbonate d'ammoniaque

 $\begin{array}{ccc} \mathbf{1}\mathbf{H}^{2}\mathbf{C}^{2} & \mathbf{1}\dot{\mathbf{C}} & \mathbf{2}\mathbf{H}\mathbf{H} \\ \mathbf{2}\mathbf{A}\mathbf{z}\mathbf{H}^{3} & \mathbf{4}\dot{\mathbf{C}} & \mathbf{2}\mathbf{H}\dot{\mathbf{H}} \end{array}$ 

Cette conséquence malheureuse n'empèche pas le travail de Dumas et Boullay « sur les éthers composés » de faire époque dans la science. Ce radical, l'hydrogène bicarboné, a ici une existence objective au même titre que l'ammoniaque auquel les auteurs le comparent. Simple coïncidence, d'ailleurs; et l'on devra discuter encore pendant bien des années pour établir que cette existence objective à l'état libre n'est pas nécessairement, pour un radical, la condition sine qua non.

Voici comment Berzélius apprécie le Mémoire de Dumas et Boullay (1):

« Ces vues sont d'un intérêt considérable et il est possible qu'elles donnent lieu à des développements bien inattendus au sujet de la composition de la nature organique. Il ne faudrait cependant pas v voir autre chose qu'un essai en vue de faciliter la compréhension et d'illustrer les rapports réciproques des éléments en rapprochant leurs formules d'autres dont la composition est connue. Si cette manière de voir s'introduisait dans la philosophie de la Science, si l'on admettait que l'éther, les huiles, le sucre sont des sels formés par la combinaison d'hydrocarbure avec des acides, elle y amènerait des appréciations trop étroites, fondées dans certains cas, insoutenables dans leur généralité. D'ailleurs, il faut bien le dire, cette conception n'est pas meilleure que les autres; on la rapprochera de celle de Boullay sur les sels haloïdes, d'après laquelle le sel marin et la soude seraient analogues, étant l'un et l'autre des combinaisons de sodium avec un corps électronégatif. Si, pour les classer et les dénommer, les propriétés des corps n'ont aucune signification, si tout est dirigé exclusivement vers des formules de compo-

<sup>(1)</sup> Jahresbericht (8° année pour 1827). Tubingen, 1829, p. 294.

sition, c'en est fait de la philosophie de la Science; l'application d'une semblable méthode à l'étude de la Chimie organique conduirait finalement à l'absurdité (1). Ce serait le cas si on prétendait, comme Dumas et Boullav l'ont tenté, introduire des dénominations basées sur une façon semblable d'envisager la composition, si l'on voulait nommer l'éther oxalique oxalate d'hydrogène bicarboné hydraté, le sucre de raisin bicarbonate d'hydrogène bicarboné hydraté, A regarder de près cette composition, on voit qu'on peut la représenter par des expressions différentes basées sur des scissions réalisées dans d'autres conditions. Veut-on appliquer la nomenclature proposée à la décomposition du sucre de raisin par la fermentation, on peut se le représenter comme formé d'un atome d'acide oxalique et d'un atome d'une base  $C + 6 H (= \ddot{E} + CH^6)$ ; c'est ainsi que l'acide nitrique détruit la base et met l'acide oxalique en liberté. Mais on peut aussi regarder ce même sucre comme formé de

$$[CH^4 + 2CO + OH^2];$$

soit un atome d'hydrocarbure au minimum, deux atomes d'oxyde de carbone et un atome d'eau de cristallisation. En réalité, la distillation scinde au moins partiellement le sucre en ces composants. D'un autre côté, on sait que l'ébullition de ce sucre avec un excès de base, fût-elle faible comme l'oxyde de plomb, le décompose et le brunit. Pourquoi, dans ce cas, la base aussi bien que l'acide sont-ils décomposés, au lieu d'être simplement séparés? Dans d'autres cas, dans ce soi-disant sel, nous voyons l'ensemble de l'acide et de la base se comporter comme un corps électronégatif et s'unir avec une certaine portion d'une forte base. Cela n'est pas conforme à la nature d'un sel.

Berzélius fait remarquer avec raison que l'alcool et l'éther n'ont aucune analogie avec une base et ne se combinent pas aux acides. Il continue à peu près comme suit :

<sup>(1)</sup> C'est la seconde fois en moins de deux ans que Berzélius use, en parlant de Dumas, de ce terme plein de bienveillance.

« Ces remarques ne tendent pas à diminuer la grande valeur scientifique des spéculations de Dumas et Boullay. Je désire seulement faire valoir que leurs résultats doivent être envisagés seulement comme un moyen de figurer la composition des corps et de la retenir plus facilement; à ce point de vue, ils peuvent avoir une grande valeur pratique; cependant ils ne peuvent prétendre représenter les rapports réels de composition. »

Si Berzélius a attaqué principalement la conception de Dumas et Boullay, en ce qui concerne la constitution du glucose, point qui n'était pas défendable, s'il n'a pas vu dans les autres cas ce que cette même conception contenait de vérités fécondes, il faut reconnaître qu'il avait toutes raisons de ne pas suivre les savants français lorsque, sous l'influence trop manifeste des idées de Berthollet, ils attribuaient à l'éthylène le caractère d'une base forte.

Et, comme pour justifier ces critiques du savant suédois. Dumas publiait en 1831 une Note « Sur diverses combinaisons de l'hydrogène carboné » (¹), où il signalait un carbure isolé par Oppermann (²), dont il fixait la composition C¹º H8 (notre C¹º H¹º), et qu'il appelait camphogène. Son éther chlorhydrique est le camphre artificiel; 1vol de camphogène et ovol,5 d'eau donnent l'essence de térébenthine, « combinaison qui ressemble ainsi à l'éther sulfurique ordinaire »; 1vol de camphogène et ovol,5 d'oxygène donnent le camphre ordinaire; 2vol de camphogène et 5vol d'oxygène donnent l'acide camphorique.

Après le Mémoire de Dumas et Boullay « Sur les éthers composés », le second jalon de la notion de radical est le travail célèbre de Liebig et Wöhler « Sur le radical de l'acide benzoïque » (³). Comme lui, il est basé sur un fait expérimental, la composition de l'acide benzoïque. Les auteurs remplacent la formule de Berzélius C¹³ H¹² O³ par celle qui est encore la nôtre C¹⁴ H¹⁰ O³, au moins en ce qui concerne la composition centé-

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. XLVIII, p. 430.

<sup>(2)</sup> Ann. de Pogg., t. XXII, p. 199.

<sup>(3)</sup> Liebig's Ann., t. III, p. 249; Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LI, 1832, p. 273.

simale. D'après les idées de l'époque, ces formules représentent les acides anhydres; l'acide hydraté (notre acide) était pour Berzélius C<sup>15</sup> H<sup>11</sup>O<sup>4</sup>, pour Liebig et Wöhler C<sup>14</sup> H<sup>12</sup>O<sup>4</sup> (nouécrivons C<sup>7</sup> H<sup>6</sup>O<sup>2</sup>).

Les auteurs déterminent la composition de l'essence d'amandes amères C<sup>14</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup>. En faisant agir sur elle la potasse, ils obtiennent le benzoate de potasse, mais en même temps il se forme une huile (notre alcool benzylique) qui serait d'après eux C<sup>14</sup>H<sup>12</sup>O ou C<sup>14</sup>H<sup>14</sup>O<sup>2</sup>. En conséquence, l'acide « combiné à une base » est C<sup>14</sup>H<sup>12</sup>O<sup>3</sup>.

Ils appellent « benzoyle » le radical  $C^{15}\,H^{10}\,O^2$ . L'essence d'amandes amères en est l'hydrure

$$(14C + 10H - 20) + 2H.$$

Par l'action du chlore sur cet hydrure. l'hydrogène est remplacé par le corps halogène, et l'on obtient le chlorure de benzoyle

L'essence d'amandes amères, « se changeaut à l'air en acide benzoïque cristallisé, ne fait que prendre deux atomes d'oxygène, dont l'un forme avec le radical l'acide benzoïque, et l'autre, en se combinant à deux atomes d'hydrogène, forme la proportion d'eau ». La composition du benzoate d'éthyle est représentée par un atome d'acide benzoïque anhydre uni à un atome d'éther, suivant les idées de Dumas. Enfin « la benzamide et la benzoïne, tout en rattachant leur origine à celle du benzoyle, sont totalement sorties de sa sphère ».

Nous croyons utile de faire quelques remarques au sujet du Mémoire de Liebig et Wöhler, afin de nous garder d'une appréciation qui ne scrait pas assez conforme à l'esprit du temps. Le radical benzoyle est resté un instrument très utile pour nous, mais cela ne veut pas dire que tout le mérite en revienne à Liebig et Wöhler. Nous serions embarrassé de donner la raison objective qu'ils auraient pu avoir de choisir ce radical plutôt que tout autre. Car si leur interprétation pour la formation du chlorure est simple et logique, il faut avouer que, pour l'oxy-

dation de l'essence, elle est assez arbitraire; nous ne l'avons d'ailleurs pas conservée. Nous nous garderons aussi d'interpréter avec notre esprit moderne ce que disent les auteurs pour la chloruration de l'aldéhyde : « Cet hydrogène est remplacé par deux atomes de chlore. » Nous verrons plus loin que, à cette époque, l'idée de substitution est loin de l'esprit de Liebig, et qu'il la combattra encore en 1840 avec plus de véhémence que d'à-propos.

Le 2 septempre 1832. Berzélius adressait aux auteurs de cette belle découverte du benzoyle une lettre ouverte (1) où il émet l'appréciation suivante :

« Qu'un corps composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène se combine à la manière d'un corps simple, avec d'autres, mais particulièrement avec ceux qui forment des acides et des bases, c'est là un fait qui décide qu'il existe des atomes composés ternaires (du premier ordre), et que le radical de l'acide benzoïque est le premier exemple que l'on puisse présenter avec certitude d'un corps ternaire qui possède les propriétés d'un corps simple....

» Les faits que vous avez présentés donnent lieu à des considérations telles, que l'on pourrait les regarder comme le commencement d'une nouvelle ère dans la chimie organique.

Berzélius propose d'appeler ce radical « proïne » ou « orthrine »; mais remarquons que la cause de son enthousiasme est l'étrangeté du fait au point de vue dualistique, plutôt que l'ensemble expérimental avec la conclusion qu'il comporte, et tout ce qui constitue encore aujourd'hui à nos yeux le grand mérite de cette œuvre originale.

Mais cet enthousiasme ne devait pas être de longue durée. Dans le Rapport annuel de 1831 (2), ayant à rendre compte des recherches de Zeise sur les combinaisons du chlorure de platine avec l'éthylène, il avait proposé de nommer ce dernier éthérine. Ce n'était qu'un mot. Marquait-il une adhésion tacite à la théorie des éthers de Dumas?

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. LI, p. 310.

<sup>(</sup>²) Jahresbericht, 12° année, Tubingen, 1833, p. 300.

Dans le Rapport de 1833 (¹), rédigé après sa lettre du 2 septembre, il déclare qu'il ne faut pas être exclusif. Sans partager la manière de voir de Dumas, il a parfois adopté l'éthérine comme étant d'un emploi assez commode.

« L'éthérine ou huile de vin n'est point un principe constituant de l'alcool ou de l'éther, bien qu'on puisse la retirer de ces deux substances, et l'on ne peut déduire son poids atomique de celui de ces mêmes corps (2). »

Berzélius nous déclare que « tout naturellement » l'alcool et l'éther ne sont pas des hydrates d'une seule et même base, que leurs formules rationnelles ainsi conçues « ne peuvent être exactes » et qu'ils « doivent être représentés », l'alcool par  $GH^3 + O$ , l'éther par  $G^2H^5 + O$ .

L'argumentation de Berzélius était basée sur l'existence de deux acides sulfoviniques (dont l'un est notre acide iséthionique) et qui seraient dérivés l'un de l'alcool, l'autre de l'éther. Elle n'est évidemment plus défendable. Certains historiens, cependant, veulent v voir un progrès (3), ne retenant que la création arbitraire du radical G2H3 qui représente notre « éthyle ». Ils y voient une liaison avec la question de l'ammonium, prétendant que cette dernière conception est mieux d'accord avec le dualisme. On mêle ainsi deux questions qui peuvent rester distinctes. Nous ne vovons pas que l'ammonium soit mieux en harmonie avec le dualisme que l'ammoniaque et l'on ne nous dit pas où Berzélius aurait fait valoir cette opinion. Quant à l'ammonium (1), Berzélius avait pour lui un penchant bien naturel puisqu'il avait découvert son amalgame. C'est pour cette raison (3) qu'il a envisagé l'éther comme dérivant de C2 H3 plutôt que de C<sup>2</sup> II<sup>4</sup>. Il préférait regarder l'éther chlorhydrique

<sup>(1)</sup> Jahresbericht, 13e année, Tubingen, 1834, p. 185; Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. LAV, 1833, p. 5.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 17.

<sup>(3)</sup> Ladenburg, Histoire du développement de la Chimie, p. 123. Paris, Hermann, 1909 : « Berzélius fit ce pas en 1833 ».

<sup>(</sup>i) « Point de vue proposé dès longtemps par M. Ampère » (Dumas, Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. LVIII, p. 66).

<sup>(°;</sup> D'après la même source.

comme C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Cl (correspondant à NH<sup>4</sup>Cl), plutôt que comme C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, HCl qui correspondrait à NH<sup>3</sup>, HCl.

Il ne tarda pas d'ailleurs à modifier l'opinion qu'il avait émise sur l'« orthrine». Six mois après sa lettre du 2 septembre (¹), il fait remarquer que le benzoyle contient un radical composé C¹⁴H¹⁰. Il voit dans celui-ci la formule «rationnelle» du véritable benzoyle.

Cependant Liebig, de son côté, allait également tenter de substituer à l'éthérine de Dumas le radical que Berzélius supposait dans l'éther. Il lui donnait le nom d'éthyle, et le nom est resté malgré la grande faiblesse du Mémoire (²) qui le proposait.

Liebig prétend : 10 que le gaz oléfiant ne se combine pas à l'acide sulfurique: 2º que la combinaison de Zeise contient de l'oxygène; 3º que l'oxalovinate d'ammoniaque ou oxaméthane obtenu par Dumas et Boullay, et représenté par eux comme C<sup>1</sup>O<sup>3</sup>, NH<sup>3</sup>, C<sup>1</sup>H<sup>1</sup>, n'existe pas; les savants français auraient eu en main de l'oxamide (3). Ces trois assertions sont inexactes (4). Liebig n'en demande pas plus pour rejeter « l'hypothèse de MM. Dumas et Boullay », et pour mettre à sa place le radical composé C1H10. Faute d'argument expérimental, « il ne doute pas qu'on ne parvienne à obtenir ce radical C<sup>5</sup>H<sup>10</sup> pur de tout autre corps ». Enfin, il cherche à relever l'inconséquence que nous avons remarquée dans le Mémoire de Berzélius, lequel considérait l'alcool comme dérivé de GH3 et l'éther de G2H3; mais il n'est pas plus heureux en attribuant à l'éther la formule C<sup>1</sup> H<sup>10</sup>O. tandis qu'il formulait l'alcool C<sup>1</sup> H<sup>10</sup>O + H<sup>2</sup>O. D'ailleurs, Dumas ne formulait pas autrement ces deux composés: l'alcool C<sup>8</sup> H<sup>12</sup>O<sup>2</sup> (Chimie appliquée, t. V. 1835, p. 466),

<sup>(4)</sup> Jahresbericht. 13e année, Tubingen, 1834, p. 205.

<sup>(2)</sup> Sur la constitution de l'éther et de ses combinaisons (Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, 1. LV, 1834, p. 113.

<sup>(3)</sup> Voir Dumas, Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LVI, 1834, p. 150.

<sup>(</sup>i) Épinglons cette phrase dans le Mémoire de Liebig : L'excessive hâte avec laquelle, depuis M. Dumas, on établit et public en France de nouvelles théories....

l'éther C<sup>8</sup>H<sup>10</sup>O (*Ibid.*, p. 494). L'expérience de Gay-Lussac sur les densités de vapeur relatives de l'alcool et de l'éther (<sup>1</sup>) gardait seule toute sa valeur (<sup>2</sup>).

L'aube annoncée par Berzélius ne s'était pas levée. Il n'y a que les vérités expérimentales importantes qui soient capables de faire lever une aube nouvelle, et, il faut bien le reconnaître, ni le travail de Liebig et Wöhler, ni même celui de Dumas et

<sup>(</sup>¹) En février 1837, Liebig écrit à Berzélius qu'il a anéanti la théorie des éthers et la théorie des substitutions. La note (Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LXIII, 1836, p. 153) ne formule aucun argument nouveau qui mérite mention.

<sup>(2)</sup> Dans un document daté de 1850, en faisant l'analyse d'un Mémoire de Frankland (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série. t. XVII, 1850, p. 146) voici comment Wurtz apprécie la théorie des radicaux :

<sup>«</sup> Tous les chimistes connaissent l'hypothèse célèbre que M. Liebig a émise sur la constitution des combinaisons organiques et qui est commue sous le nom de Théorie des radicaux organiques. Appliquée d'abord à la constitution des dérivés du benzoyle, cette théorie a trouvé son principal point d'appui dans l'étude des composés si nets et si nombreux qui dérivent des différents alcools. L'alcool ordinaire, l'éther, les éthers composés ont été assimilés en quelque sorte aux hydrates, aux oxydes et aux sels de la chimie minérale; car on a admis dans ces combinaisons organiques l'existence d'un terme C'H5, radical organique comparable à un métal et capable, en se combinant aux différents corps simples, de reproduire des combinaisons qui rappellent jusqu'à un certain point les combinaisons minérales les plus simples.

<sup>»</sup> Parmi les objections que l'on a faites à cette théorie, il en est une qui ne manquait pas d'une certaine portée. Ces radicaux dont on supposait l'existence dans un si grand nombre de combinaisons et dont le nombre s'était peut-être accru outre mesure, n'ont pu en être isolés que dans des cas bien rares. Outre le cyanogène et le cacodyle isolés par M. Bunsen, oa ne connaissait, avant les travaux de MM. Frankland et Kolbe, aucun radical organique qui fût vraiment digne de ce nom. »

Le lecteur ne manquera pas d'opposer à ce curieux document que:

<sup>10</sup> Il n'y a aucun rapprochement à établir, même aujourd'hui, entre l'éthyle et le benzoyle;

 $<sup>2^{\</sup>rm o}$ Les objections que Liebig fait à l'éthérine sont sans valeur ;

<sup>3</sup>º Il ne donne aucune preuve de l'existence de l'éthyle;

<sup>4</sup>º Si l'éther porte encore le nom d'oxyde d'éthyle, c'est que celui-ci a été écrit avec des faits par Williamson en 1851.

Boullay n'annonçaient une découverte fondamentale. Entre l'essence d'amandes amères et l'acide benzoïque, entre les différents éthers-sels de l'alcool, on s'était efforcé d'établir un lien doctrinal, rien de plus ; la parenté réelle était évidente dans chacune de ces familles réunissant des corps situés au même étage carboné.

Le Mémoire de Dumas et Péligot « Sur l'esprit de bois et sur les divers composés qui en proviennent », paru en 1835 (¹), agrandit brusquement notre horizon. La découverte est aussi simple que fondamentale. Elle assimile l'esprit de bois à l'alcool. La fonction alcool était créée. On établissait une analogie entre certains corps d'étages carbonés différents et l'on posait ainsi le premier jalon du jeu de cartes de Gerhardt.

L'alcool contenant le radical hydrogène bicarboné, C'H' (éthylène), les auteurs se trouvent amenés à voir dans l'esprit de bois un radical, le méthylène, « dont il est impossible d'éviter la supposition », mais dont l'existence ne fait rien à la question de la théorie des éthers « puisque celle de l'hydrogène bicarboné, qui est incontestable, ne lève aucune des difficultés dont la théorie est l'objet ».

« Le méthylène, l'hydrogène bicarboné et le carbure d'hydrogène de M. Faraday, seraient donc trois corps isomériques dans lesquels le nombre des atomes élémentaires irait toujours en doublant, le premier renfermant CH, le second C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> (<sup>2</sup>), le troisième C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>. »

Développant ensuite les conséquences doctrinales de leur travail, Dumas et Péligot montrent tout ce que la « théorie de l'éthyle » doit à la « théorie de l'éthérine ». « Ce ne sont que deux variantes de la même (3). » Et, comme pour mieux le prouver, c'est en se servant de l'hypothèse de Berzélius qu'ils résument

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LVIII, p. 5.

<sup>(2)</sup> Dumas représente l'hydrogène bicarboné libre par C<sup>2</sup> H<sup>2</sup> (*Traité*, t. I, p. 483). Ce n'est qu'en combinaison qu'il prend « pour atome son équivalent qui en représente 4 volumes ». « Nous simplifierons ainsi les formules.» (*Traité de Chimie appliquée aux Arts*, t. V, p. 451.)

<sup>(3)</sup> Troité de Chimie appliquée aux Arts, t. V, p. 91. Paris, Béchet; 1835

dans les formules suivantes les conséquences de leur découverte :

C> H 10	radical inconnu	C+H6	radical inconnu
CNH10()	éther	C) He O	éther de l'esprit de bor
C>H40() H2O	alcool	C4H6() H2()	esprit de bois
C> H to CH2	éther hydrochlorique	C3 H6 CH2	hydrochlorate de méthyl
$C_8 H_{10} O + C_4 O_3$	éther oxalique	C2 H6 O + C4 O3	oxalate

N'est-ce pas la plus belle preuve que les faits décrits par eux sont supérieurs à toute conception passagère?

Un peu plus tard, Dumas devait introduire l'éthal dans la série des alcools (1).

La même année 1835, M. Regnault, élève ingénieur des Mines (²), faisait agir la potasse sur l'huile des Hollandais (qu'il formulait CH²Cl), et la seindait en acide chlorhydrique et une substance nouvelle C²H³Cl (notre éthylène chloré).

En mème temps, Liebig (3) découvrait l'aldéhyde C<sup>4</sup>H<sup>8</sup>O<sup>2</sup>. Force lui était donc d'abandonner l'éthyle. Regnault (4), s'inspirant de cette découverte, donne au chlorure qu'il a découvert quelques mois avant le nom de chlorure d'aldéhydène et la formule C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>Cl<sup>2</sup>.

Au sujet de sa découverte de l'aldéhyde, Liebig se livre aux considérations suivantes :

- « L'aldéhyde se forme de l'alcool par la perte de j atomes d'hydrogène.
- D'alcool étant regardé comme un hydrate de l'éther, on pourrait développer les composés suivants :

C+ He	combinaison inconnue d'hydrogène et de carbone
$C^{\sharp}H^{6}O+H^{2}O$	aldéhyde (C†H8O2)
C3 H6()2H2()	acide aldéhydique (C <sup>7</sup> H <sup>8</sup> O <sup>3</sup> ) ( <sup>5</sup> )
$C^{\frac{1}{4}}H^{6}()^{3}+H^{2}()$	acide acétique hydraté (CFH8O)

<sup>(4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 9e série, 1. LXII, 1836, p. 4.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, 9e série, t. LVIII, 1835, p. 301.

<sup>(\*)</sup> *Ibid.*, 2° série, I. LIX, 1835, p. 289.

<sup>(4)</sup> Ibid., p. 358.

<sup>(</sup>e) Liebig tente d'identifier avec cet acide aldéhydique un produit obtenu par divers chimistes anglais dans la combustion de la lampe sans Hamme, produit que Daniell avait appelé acide lampique.

» D'après cette hypothèse, l'aldéhyde serait un hydrate d'un oxyde inconnu C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>O; les acides aldéhydique et acétique seraient les oxydes supérieurs de cette combinaison.

• On peut aussi interpréter comme il suit la formule précédente :

CH8- O 1er degré d'oxydation du gaz oléfiant; inconnu

CH8 + 20 aldéhyde

CH8+30 acide aldéhydique

C+H8+4O hydrate d'acide acétique

Mais il suffit de se mettre sous les yeux avec quelque attention la formation de l'aldéhyde, pour y voir l'impossibilité de la présence de gaz oléfiant tout formé.

» D'après la théorie de M. Dumas, l'alcool est représenté par C  $^4\mathrm{H^8} + \mathrm{H^4\,O^2}.$ 

" Il faudrait admettre, ou bien que l'hydrogène aurait été enlevé aux deux atomes d'eau, c'est-à-dire qu'ils auraient été oxidés, ce qui est une absurdité, ou bien que l'alcool cède entièrement son eau, puisque son radical hypothétique prend deux atomes d'oxigène, ce qui reviendrait au même. Tout cela n'est que des hypothèses auxquelles, dans le moment actuel, on ne peut donner la moindre importance. Le temps n'est pas éloigné, j'espère, où l'on abandonnera l'idée de radicaux organiques constans (1). "

Mais si ce ne sont que d'inutiles hypothèses, pourquoi Liebig crée-t-il un radical nouveau C<sup>4</sup>H<sup>6</sup>, l'acétyle (<sup>2</sup>), qui ne devait pas tarder à perdre toute signification, et pourquoi rejette-t-il précisément l'interprétation que seule aujourd'hui nous pourrions déclarer acceptable?

Nous sommes sur une mauvaise voie, mais avant d'en changer jetons un regard en arrière, et, pour cela, faisant une place à part pour le Mémoire de Dumas et Péligot, résumons ce qu'il était advenu des radicaux depuis que Dumas et Boullay avaient mis en avant la théorie des éthers.

Le gaz oléfiant, C2H1, en a conservé pour nous tous les carac-

<sup>(1)</sup> Voir Chapitre IX (p. 412) le Mémoire de Laurent de 1836.

<sup>(2)</sup> Traité de Chimie organique (Paris, Fortin), t. I, 1840, p. 375.

tères. Mieux que cela : c'est un radical réel; absorbé par l'acide sulfurique, il régénère un dérivé de l'alcool dont il dérive.

Si, maintenant, faisant la part des exagérations de Dumas et Boullay, et abandonnant l'aldéhydène qui n'eut jamais aucun succès, nous nous demandons quel avantage présentaient sur C<sup>2</sup>H<sup>3</sup> (Dumas) les radicaux nouveaux C<sup>2</sup>H<sup>6</sup> (Berzélius) et C<sup>2</sup>H<sup>3</sup> (Berzélius, puis Liebig), nous devons bien reconnaître que ces deux dernièrs n'avaient rien à leur actif. Tous les arguments produits en leur faveur étaient expérimentalement faux. La science n'est pas un jeu de hasard, et ce qui n'est pas prouvé est, momentanément au moins, inexact.

Cela ne nous empêchera pas de revenir plus tard au radical éthyle et d'abandonner définitivement l'éthylène, tout au moins pour les dérivés qu'envisagaient en 1828 Dumas et Boullay.

Mais nous ne sommes pas encore là; arrêtons-nous en 1837. C'est cette année que Liebig (¹) et Dumas publièrent ensemble une Note (²) pour annoncer leur intention d'unir leurs efforts en vue d'analyser le plus grand nombre possible de composés organiques et de les classer.

Dans cette Note, assez creuse d'ailleurs, on admet les radicaux, mais on ne les discute pas; on cherche encore bien moins à les préciser. Et, comme pour étoffer un peu leur communication, les auteurs constatent que les vrais éléments des corps organiques sont, non pas le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, mais « le cyanogène, le benzoyle, les radicaux de l'ammoniaque, des corps gras, des alcools et des corps analogues ». La Chimie organique est la chimie de ces radicaux; de là le grand nombre de produits.

<sup>(!)</sup> En 1837, Liebig avait fait un sépour de quelques mois en Angleterre; il y avait rencontré Graham (théorie des acides polybasiques). Il était revenu par Paris où s'étaient replâtrées ses relations avec Dumas. G'est alors probablement que le sculpteur David d'Angers exécuta son médaillon. Dans la lettre où il nous donne ces renseignements, Liebig nous fait part de ses impressions sur l'Angleterre « qui n'est pas le pays de la science » et sur la France « dont il n'aime pas le genre de science ». (Lettres de Berzélius et Liebig, p. 134. Munich, Lehmann; 1898.)

<sup>(2)</sup> Comptes rendus hebd. Acad. Sc., t. V, p. 567.

Cependant certains intérêts personnels ont donné à cette entente momentanée de Liebig et de Dumas une signification qu'il importe de rectifier.

Berzélius dit à ce sujet (1) :

- « On sait qu'il y a eu une discussion scientifique entre MM. Dumas et Liebig qui devait décider (!) si l'éther doit être envisagé comme l'oxyde d'un radical organique, ou bien, comme M. Dumas l'a prétendu, comme une combinaison de 1 atome d'éthérine C'H<sup>8</sup> avec 1 atome d'eau.
- » Après un débat oral entre ces deux chimistes distingués, ils se rangèrent à la première opinion (²); et M. Dumas communiqua en leur nom une Note à l'Académie des Sciences, dans laquelle il exposa une opinion sur la composition des corps organiques, qui consistait à les considérer comme renfermant des radicaux composés, combinés avec de l'oxygène, des corps haloïdes, etc. M. Dumas fit connaître à cette occasion qu'il avait été occupé depuis 10 ans de recherches dont le but était de développer cette théorie. Il est à regretter (¹) qu'il n'ait communiqué jusqu'à ce jour aucune de ces recherches au monde savant. »

Ge passage est extrait d'un rapport où la théorie de la substitution de Dumas est violemment prise à parti; il n'occupe pas moins de dix pages et l'histoire lui a donné tort d'un bout à l'autre. Quant aux sentiments personnels, nous savons déjà

<sup>(1)</sup> Rapport annuel sur 1839, trad. Plantamour, t. I, p. 154. Paris, Fortin; 1841.

<sup>(2)</sup> C. Schorlemmer (Origine et développement de la Chimie organique, traduction Claparède, p. 21. Paris, Reinwald; 1885) dit : « M. Dumas ayant eu une entrevue avec Liebig en 1837 fut converti à ses idées. « Ladenburg (Hi t. du développement de la Chimie, p. 127. Paris, Hermann; 1909) reproduit la même phrase; mais aucun des deux historiens ne spécifie les idées auxquelles le savant français se serait rallié.

<sup>(3)</sup> Berzélius fait de la propagande pour la même thèse dans une lettre à Pelouze (Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LXVII, 1838, p. 303) : c. M. Dumas dit avoir depuis dix ans travaillé dans l'esprit de cette théorie, lorsque toutes les personnes qui ont suivi les annales de la science ont pu admirer la sagacité avec laquelle il a tâché justement pendant ces dix dernières années d'en combattre les points principaux. »

de quelle aménité Berzélius use envers Dumas, et nous saurons mieux plus loin (1) comme il s'entend avec Liebig pour essayer de faire échec à la science française.

Dans ces conditions, la relation d'un « débat oral » relatif à un changement d'opinion de Dumas dont les preuves ne nous sont pas connues nous trouvera assurément sceptiques.

La théorie des radicaux de Dumas ne doit rien, ni à Liebig, ni à Berzélius (2).

Mais pourquoi parler encore de radicaux? Nous sommes en 1837 (3). En 1836, Laurent avait publié son Mémoire (1) Théorie des combinaisons organiques que nous analyserons plus loin, où le radical fondamental peut devenir radical dérivé. Dumas était trop avisé pour ne pas sentir la force des idées qui y fermentaient, et il va bientôt soulever lui-même le problème de la substitution qui ébranlera bientôt tout l'édifice chimique.

Dans le même Ouvrage (p. 32), Grimaux parle de Dumas comme d'un « rival déjà illustre de Liebig ».

<sup>(1)</sup> Voir la note (5) de la page 430.

<sup>(2)</sup> Voici comment s'exprime Grimaux (dans Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. 310. Paris, Masson; 1900): « Liebig adopta la notion des radicaux composés, mais différait de Berzélius en ce qu'il admettait l'existence de radicaux composés renfermant de l'oxygène, comme le benzoyle, l'acétyle, etc. Dans l'alcool et dans l'éther, il supposait un radical hydrocarboné, l'éthyle, qu'il écrivait alors C<sup>4</sup>H<sup>10</sup>; de là cette mémorable discussion avec Dumas, pour qui, comme nous l'avons dit, l'éther est un monohydrate d'éthylère dont l'alcool est le dihydrate; mais Dumas finit par se rallier à la théorie des radicaux composés, et il s'unit à Liebig pour en soutenir la doctrine, qui fut exposée dans une Note rédigée en commun et présentée à l'Académie des Sciences en 1837. Telle que nous la concevons, disent-ils, la Chimie organique nous présente des radicaux qui jouent le même rêle que les métaux.

<sup>(3)</sup> Voir notre Chapitre IX.

<sup>(\*)</sup> C'est en 1837 que vient se placer le Mémoire publié par Bunsen dans le *Annales de Liebig*. Frankland nous vantera son importance pour l'histoire des radicaux. Les circonstances dans lesquelles a été terminé cet Ouvrage ne nous ont pas permis de poursuivre l'étude de ce point.

## IV. - Les acides polybasiques. - Graham.

S'il est permis de qualifier d'erreur l'état d'esprit résultant d'une lacune de l'expérience, on peut dire qu'il règne dans la science de 1830 une erreur fondamentale. On reconnaît très bien l'eau à l'état libre, mais, dès qu'elle est engagée dans une combinaison, les chimistes confondent constamment avec elle plusieurs classes de corps possédant certaines de ses propriétés.

Cinquante ans avant, la découverte de la composition de l'eau avait révolutionné la Chimie minérale. En 1833, Graham, découvrant les acides polybasiques, va ouvrir une ère nouvelle en amenant les chimistes à distinguer de l'eau libre l'eau combinée.

La confusion la plus complète règne sur ce point et c'est le système dualiste qui a fait tout le mal. Un sel contient les deux oxydes acide et basique juxtaposés. Le nom d'acide s'applique aux acides sans eau, à ce que nous considérons aujourd'hui comme la fonction bien distincte d'anhydride. Quant à nos acides, on les appelle hydrates d'acides, et l'on y figure de l'eau. Nous savons que cela est inexact, et que si les acides hydratés participent à certains égards des propriétés de l'eau, cela ne veut pas dire qu'ils en contiennent.

On s'en tire encore lorsqu'on a affaire à un acide cristallisé: l'eau d'hydratation de l'anhydride benzoïque eût été qualifiée d'eau de cristallisation. Mais l'alcool ? Lorsqu'il est aqueux, on le sépare aisément de l'eau; mais une fois arrivé à l'alcool absolu, pourquoi ne peut-on plus séparer l'eau que l'on voit pourtant dans la formule ? Liebig formule l'aldéhyde qu'il découvre en 1835, C4 H6O + H2O, et cependant, entre les points d'ébullition de ces deux constituants, il y a 800 de différence.

Mais si un acide n'est que l'anhydride ajouté à de l'eau qui n'aurait rien perdu de ses propriétés, si le sel est la base juxtaposée à l'acide, comment concevoir le sel acide, sinon comme l'addition pure et simple au sel d'un excès d'acide? Prenons un exemple dans le *Traité de Chimie appliquée aux Arts*; on nous dit que le « bisulfate de potasse fond par la chaleur et prend une apparence huileuse; par une chaleur très forte et continuée, l'excès d'acide est séparé (¹) ». La composition du sulfate et celle du bisulfate sont bien connues, mais l'acide d'un sel acide était tout aussi inexplicable, dans la chimie de 1830, que l'est encore aujourd'hui pour nous l'eau de cristallisation des sels.

On savait depuis longtemps que le phosphate de soude ordinaire (notre PO<sup>4</sup>Na<sup>2</sup>H), précipité par le nitrate d'argent, donne, après double décomposition entre ces deux sels neutres, une solution mère qui est acide. Cet essai est signalé notamment par Berthollet (2). En 1828, Clark (3) prépare le pyrophosphate de soude. Ce dernier précipite aussi par le nitrate d'argent; le précipité n'est plus jaune, mais blanc, et la liqueur conserve sa neutralité après la double décomposition (4).

Grâce à Graham, cette apparente anomalie à la permanence de la neutralité dans la double décomposition des sels neutres s'explique de la manière la plus logique (3). Il représente le phosphate de soude ordinaire par Na<sup>2</sup>HP, à côté du « sousphosphate », Na<sup>3</sup>P, qu'il prépare par l'action de l'alcali sur le phosphate ordinaire. Dans le même Mémoire, Graham fait une étude très complète des différents acides phosphoriques et distingue :

- 1º L'acide phosphorique ordinaire contenu dans le phosphate sodique, lequel peut former des sels renfermant, pour un atome double d'acide, trois atomes de base;
- 2º L'acide pyrophosphorique donnant des sels à deux atomes de base;
- 3º L'acide métaphosphorique qui donne des sels contenant, pour un atome double d'acide, un atome de base.

Et Graham ajoute:

· C'est matière de certitude que si nous prenons une propor-

<sup>(</sup> Tome H, p. 296.

<sup>&</sup>amp; Statique chimique, t. I. p. 117. Paris, Didot; 1803.

<sup>(3)</sup> Edinburgh Journal of Science, vol. VII, p. 298.

<sup>(</sup>i) Un travail de Stromeyer (Ann. de Chim, et de Phys., (2º série, t. XLIII, 1830, p. 364) ne nous enseigne rien de particulièrement intéressant. Il parle vaguement d'isomérie.

<sup>(2)</sup> Philosophical Transactions, 1833, p. 255.

tion de combinaison de quelque modification d'acide phosphorique que ce soit, et que nous la fondions avec de la soude ou son carbonate, nous faisons un métaphosphate, un pyrophosphate ou un phosphate, suivant que nous employons une, deux ou trois proportions de base. L'acide séparé de la base possédera et retiendra jusqu'à un certain point les caractères de sa modification particulière. Il s'ensuit que l'acide est capable de produire différentes classes de sels, d'après la proportion de base à laquelle il se combine, et qu'il conserve même cette disposition lorsqu'il est mis en liberté. Cependant, je soupçonne que ces modifications de l'acide phosphorique dans ce que nous pourrions appeler l'état libre sont encore unies avec leur proportion habituelle de base, et que cette base est l'eau. Ainsi, les trois modifications de l'acide phosphorique seraient donc formées comme suit:

Acide phosphorique	Ĥ³Ë
Acide pyrophosphorique	$\dot{H}^2\ddot{P}$
Acide métaphosphorique	Η̈́P

Graham dresse ensuite le Tableau de tous les types de phosphates:

•		Oxygène dans		
		la soude.	l'eau.	l'acide.
	Acide phosphorique	0	3	5
Première classe	Acide phosphorique Biphosphate de soude		-);	5
	Phosphate de soude	2	T	5
	Phosphate de soude Sous-phosphate de soude.		()	5
	Acide pyrophosphorique	0	2	5
Deuxième classe	Bipyrophosphate de soude.	1	Į.	5
!	Acide pyrophosphorique Bipyrophosphate de soude. Pyrophosphate de soude	2	()	5
Troisième classe	Acide métaphosphorique		1	5
Troisiente classe	Métaphosphate de soude	I	()	)

Voilà donc, non pas la « théorie », mais le fait des acides polybasiques établi d'une manière péremptoire. Nous allons voir comment il fut méconnu par ceux qui prétendaieni diriger par la doctrine la science de leur époque. Cependani, il nous paraît intéressant, sans chercher à supputer les conséquences de la découverte de Graham, de justifier le point de vue que nous faisions valoir au début de ce paragraphe.

« J'ai nommé eau d'hydrate, nous dit Liebig (1), pour la distinguer de l'eau de cristallisation, cette eau qui, suivant Graham, peut être remplacée par des « équivalents d'autres » sels neutres ».

Dans un autre Mémoire (2), Liebig a montré qu'il avait bien compris, en ce sens au moins, la portée de la découverte de l'expérimentateur anglais (3).

Le Mémoire de Graham est de 1833, à peu près l'époque de l'apparition du Mémoire de Liebig et Wöhler « Sur le radical benzoyle ». Que serait-il arrivé si, sans chercher les théories ni les systèmes, on avait naïvement appliqué à l'acide oxalique la féconde découverte ? Les idées de Dulong étaient en fermentation à Paris (¹). Mais, en 1833, on s'occupait de radicaux, on se payait de mots, et l'œuvre du savant anglais devait avoir pendant plusieurs années le sort des œuvres originales, méconnues précisément parce qu'elles sont originales.

Nous nous souvenons de l'accord intervenu entre Lichig et Dumas, en 1837. Une seconde Note suivit celle que nous avons examinée à la fin du paragraphe précédent. Elle était intitulée (°) « Note sur la constitution de quelques acides », et se termine comme suit :

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LXVIII, 1838, p. 41. Ladenburg (Histoire du développement de la Chimie, Paris, 1909, p. 146, en note) reproduit avec moins de netteté cette phrase, mais il retranche les deux mots : « suivant Graham »!

<sup>(2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. LXIII, 1836, p. 157.

<sup>(3) «</sup> England ist nicht das Land de Wissenchaft », mais Liebig daigne faire une exception pour Graham (Correspondance de Liebig et Berzélius, p. 134, Munich, Lehmann; 1898).

<sup>(4)</sup> Pour appuyer cette supposition, on trouvera peut-être assez probant la fin de la Note de Liebig et Dumas que nous donnons plus loin. On remarquera aussi que Liebig, c'ans une lettre à Berzélius, précisément à son retour de Paris et d'Angleterre (novembre 1837), signale cette interprétation (Lettres, p. 134); nous savons aussi que Liebig était en relation avec Dulong (voir § 1 de ce Chapitre).

<sup>(5)</sup> Comptes rendus hebd. Acad. Sc., t. V, 1837, p. 863 (séance du 18 décembre).

- Dans les acides citrique, tartrique, méconique, cyanurique, chaque atome d'oxigène appartenant aux bases avec lesquelles ils s'unissent peut déplacer et remplacer un atome d'oxigène qui disparaît à l'état d'eau. Ces acides ne constituent donc pas des sels avec excès de base, mais bien des sels du même ordre que les phosphates ordinaires.
- » On nous permettra d'ajouter que ces phénomènes remarquables peuvent s'envisager d'une manière plus simple et plus générale, en considérant ces acides comme des hydracides d'une nouvelle espèce.
- L'acide tartrique, par exemple, étant envisagé comme on l'a fait jusqu'ici, donnerait les formules suivantes :

C8 H4 O5	acide réel
C8 H4 O3, H2 O	acide hydraté
C8 H 4 O 5, K O	tartrate neutre de potasse
$C8 H^{2}O^{5}$ , $KO + C8 H^{2}O^{5}$ , $H^{2}O^{5}$	crême de tartre
$_{2}\mathrm{C^{8}H^{3}O^{3}} + \mathrm{KO} = \mathrm{Sb^{2}O^{3}}$	émétique

» Ces formules compliquées deviendront très simples, si on les écrit de la manière suivante :

$$\begin{array}{lll} & \text{G}^{16}\,\text{H}^4\,\text{O}^{12},\,\text{H}^8 & \text{hydracide} \\ & \text{C}^{16}\,\text{H}^4\,\text{O}^{12}\left\{\frac{K^2}{\text{H}^4}\right\} & \text{sel de potasse neutre} \\ & \text{C}^{16}\,\text{H}^4\,\text{O}^{12}\left(\frac{K}{\text{H}^6}\right) & \text{crème de tartre} \\ & \text{C}^{16}\,\text{H}^4\,\text{O}^{12}\left(\frac{K}{\text{S}^{12}}\right) & \text{émétique anhydre} \end{array}$$

- » On voit par là que l'acide tartrique sec n'existerait pas, qu'il faudrait admettre un radical  $C^{16}\,H^3\,O^{12}$  qui, avec  $H^8$ , constituerait un hydracide d'une nouvelle espèce.
- » Ceci admis, toutes les combinaisons du radical tartrique seraient représentées en disant :
- » Que, dans les combinaisons, l'hydrogène est remplacé en tout ou en partie par ses équivalents métalliques, ainsi que cela se présente dans toutes les substitutions analogues.
- » Nous pourrions montrer sans peine que la constitution des acides citrique, méconique et cyanurique se prêterait à des

transformations semblables, et qu'on pourrait les représenter aussi comme des hydracides.

» On trouvera, dans notre Mémoire, une discussion expérimentale de ce nouveau point de vue, qui donnerait aux opinions de M. Dulong, concernant l'acide oxalique, une extension inattendue. »

On a contesté (1) à Dumas la part qui lui revient dans cette Note. Si nous cherchions à faire, plutôt que de l'histoire, l'apologie de cette figure si sympathique à tant de titres, nous saisirions avec empressement l'occasion de désavouer pour lui un travail qui n'est certes pas en progrès sur le Mémoire de Graham. Nous continuerons à y voir tout au moins une manifestation timide encore en faveur des idées unitaires que Dulong était. à ce moment encore, seul à défendre (2).

<sup>(</sup>i) Comptes rendus Acad. Sc., t. VI, p. 827 (séance du 11 juin 1838). Liebig dit: « Je fis part de mes expériences et de mon raisonnement à M. Dumas..., à ma demande il donna connaissance à l'Académie de mes expériences en notre nom commun, dans la Note du 18 décembre; M. Dumas y joignit les résultats qu'il avait obtenus par l'examen d'un grand nombre de citrates; ce sont les seules des siennes qui s'y trouvent.» M. Ladenburg s'empare imméd'atement de cette déclaration intéressée pour déclarer que « il semble que la part de Dumas dans cette recherche ait été peu importante » (Histeire du développement de la Chimie, Paris, 1909, p. 148, note).

<sup>(2)</sup> Au sujet des relations de Berzélius et de Liebig avec Dumas, citons quelques extraits de l'Ouvrage publié à Munich (Lehmann, 1898) sur la correspondance des deux premiers. La collection n'étant pas complète, nous n'avons pu rétablir la filiation des idées :

<sup>1</sup>º En août 1835 (p. 108), Berzélius écrit de Paris à Liebig : « Dumas n'a pas ici un seul ami, et j'ai remarqué que si l'on ne lui tourne pas le dos c'est par politesse à mon égard. »

<sup>2</sup>º 19 décembre 1837 (p. 142), Berzélius écrit de Stockholm à Liebig : Votre réconciliation avec Dumas m'a fait plaisir, car les maîtres de la science doivent être des amis. J'ai bien ri à propos de la volte-face. D'après les dernières communications de Dumas, il me semble qu'il s'y était préparé; sinon, pourquoi aurait-il menti aussi effrontément en affirmant que Boullay et lui sont les auteurs de nos opinions? J'ai fait ressortir cela très clairement dans mon Rapport de cette année. Mais, si je connais bien Dumas, nous devons nous attendre à ce qu'il nous critique, maintenant qu'il a changé d'opinion; ue lui en voulons pas et laissons-lui cette

Parcourons maintenant le Mémoire de Liebig « Sur la constitution des acides organiques (¹) », et constatons que c'est la première fois que nous trouvons mention « des travaux si méritoires de Graham (²) ». Après cet hommage habilement dosé, l'auteur continue :

« Beaucoup de chimistes inclinent (3) à faire dériver ces différentes modifications de l'acide phosphorique de l'eau que contient cet acide isolé. La propriété que possède l'acide phosphorique ordinaire, de neutraliser trois atomes de base, dépend aussi de trois atomes d'eau d'hydrate auxquels les bases fixes sont simplement substituées. Cette explication nous montre certainement le rapport existant entre les hydrates et les sels de ces acides, mais sans nous indiquer en rien pourquoi l'expulsion d'un ou de deux atomes de base change d'une manière si frappante les propriétés de l'acide; pourquoi l'un des hydrates contient trois atomes d'eau pendant que les autres n'en contiennent qu'un ou deux; pourquoi l'acide à un atome mis en présence de l'eau, n'en reprend pas aussitôt deux autres atomes. Par la fusion avec des quantités de carbonate de soude déter-

consolation. Je vous déconseille absolument toute collaboration avec Dumas : il aurait vite fait de compromettre la paix nouvellement conclue. »

<sup>3</sup>º 20 février 1838, de Stockholm, Berzélius écrit à Liebig (p. 146) : « Ge n'est que tout récemment que j'ai pris connaissance de la Note en collaboration avec Dumas que vous m'avez adressée. Mon cher Liebig, il me semble que vous êtes là dans une bien mauvaise situation. Tout ce qui est promis là-dedans est impossible à réaliser, et les découvertes qui y sont prédites peuvent très bien faire défaut, et ce sera probablement leur sort. »

<sup>4</sup>º Le 7 mars 1838, de Giessen, Liebig écrit à Berzélius (p. 151) : « J'ai rompu avec Dumas récemment; je publierai seul mes recherches sur les acides organiques, et non pas en collaboration avec lui; il est habitué à sacrifier tout à son orgueil; cela ne fait pas mon affaire. Le manifeste qu'il a produit est en tous cas très bête; il l'avait publié en français; je me suis bien gardé de le faire imprimer en allemand. Malheureusement, son nom figurera sur le titre du Journal : il était trop tard pour l'empêcher. »

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. LXVIII, 1838, p. 5.

<sup>(2)</sup> *Ibid.*, p. 36.

<sup>(3) «</sup> It is matter of certainty », nous avait dit Graham dans son beau langage.

minées, on peut transformer à volonté le métaphosphate de cette base en pyrophosphate ou en phosphate ordinaire, et ici le changement s'opère sans qu'il y ait d'eau présente. La cause de cette transformation de l'acide phosphorique en acides méta et pyrophosphorique est claire ; la voici : c'est qu'il entre dans le radical de l'acide une nouvelle quantité de phosphore et d'oxigène, de telle sorte que le poids de l'atome s'élève sans que la capacité de saturation augmente dans le même rapport, tout à fait comme l'acide sulfurique, par addition d'acide sulfureux, forme de l'acide hyposulfurique. Et, pour ne pas s'égarer ici dans une interprétation vicieuse, il faut se représenter l'acide phosphorique comme un acide volatil ou facilement décomposé. Le métaphosphate de soude 6 P  $\pm$  3 Na O deviendrait alors du pyrophosphate de soude en perdant 3 P, du phosphate en perdant 4 P.

» M. Graham a décrit deux variétés de phosphate de soude, possédant toutes deux la même composition que le métaphosphate de soude, sans être identiques avec lui par leurs propriétés. La dissolution d'un de ces deux sels donne avec les sels neutres d'argent du pyrophosphate d'argent, et la liqueur devient acide; l'autre phosphate de soude anomale perd au contraire de l'acide phosphorique ordinaire par digestion avec les alcalis. Nous avons donc là une différence palpable qui doit tenir à l'état de l'acide. Cette même perte d'eau qui accompagne la transformation du phosphate de soude en métaphosphate a eu lieu, et, c'est ce qu'il faut remarquer, sans que l'acide ait subi de changement. C'est évidemment dans un nouvel arrangement des atomes de l'acide phosphorique, qui dans un cas s'est opéré, dans les deux autres ne s'est pas manifesté, que nous devons chercher la cause du phénomène. Aucune explication de cette anomalie n'a jusqu'à ce jour été tentée. Mais, si l'on considère les premières formules, on peut représenter cette différence entre des corps de même composition de la manière suivante : P2 désigne, comme plus haut, l'acide phosphorique; P<sup>3</sup> l'acide pyro et P<sup>6</sup> l'acide métaphosphorique.

Acide phosphorique.	Acide pyro.	Acide méta.
3 P2 = 3 Na O	9 P3 → 3 Na O	P63 Na O
P2 = 3 \a () - 5 P2	P <sup>3</sup> 3 Na O P <sup>3</sup>	P63 Na O

- » Dans les phosphates, le phosphate de soude ordinaire P<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, 3 Na O serait combiné à deux atomes d'acide phosphorique, auxquels dans l'étai anhydre on ne peut attribuer aucunes propriétés acides. Dans les pyrophosphates la moitié, dans les métaphosphates la totalité de l'acide anhydre seraient tout à fait passées dans le radical du nouvel acide.
- » Nous connaissons dans la chimie organique une série de combinaisons qui possèdent avec la même composition des propriétés différentes; pour beaucoup d'entre elles, nous savons que cette anomalie provient de la manière différente dont les atomes de leurs éléments sont arrangés; l'esprit saisit facilement la cause de leur dissemblance. L'alcool et l'oxide de méthyle (C³ 116 O), le formiate d'oxide de méthyle, l'éther acétique et l'aldéhyde ont la même composition; mais nous savons qu'ils sont différemment constitués, l'énigme est ici résolue.
- Nous avons une autre classe de combinaisons qui possèdenavec la même composition des propriétés toutes différentes: d'où provient cette différence, nous l'ignorons. Nous nommons cette classe de corps isomères. L'acide phosphorique appartient à cette classe. Chacun de nous peut se reporter au temps où l'on découvrit le changement que fait subir la chaleur rouge aux propriétés de ce corps. Une action merveilleuse, incompréhensible, semblait avoir lieu. C'était un voile qui obscurcissait nos idées, l'acide phosphorique cessait d'exister comme tel, toutes nos opinions semblaient bouleversées.
- » Nous connaissons maintenant les lois qui régissent cette transformation. »

De l'existence de sels doubles (1), Liebig cire ensuite en faveur de la polybasicité des acides un argument qui a eu une influence marquée sur l'évolution de la science. Nous ne lui avons pas

<sup>(1)</sup> N'existe-t-il pas une confusion dans notre terminologie entre sel double et sel mixte? Le chloroplatinate de potassium est un sel double?

Mais le sel de Seignette ne serait-il pas mieux dénommé sel mirie? Ou a vu par la Note de Dumas et I iebig qu'ils concoivent réellement le sel de Seignette comme double : c'est pour cette raison qu'ils multiplient par deux la proportion d'acide. N'est-ce pas là l'origine de ce terme qui nous apparaît comme défectueux?

conservé le sens catégorique que lui accordait Liebig, puisqu'il n'a pas influencé nos idées au sujet de la bibasicité du plus important des acides minéraux, l'acide sulfurique.

Une autre partie du Mémoire de Liebig s'occupe de généralités. Elle est intitulée : « Hypothèse ». L'auteur se livre à une longue dissertation pour discuter la conception de Davy et Dulong; il est dans l'attitude d'un homme qui combat non seulement les préjugés des autres, mais les siens propres. Il avoue « faire depuis des années de pénibles efforts pour trouver des preuves à l'appui de cette hypothèse ». Il v a des vérités que l'on voit plutôt; Davy et Dulong avaient eu ce sens divinatoire. Mais c'étaient des esprits indépendants; Liebig est trop engagé dans les doctrines et dans les théories. S'il veut formuler l'acide sulfurique SO4.H2, cela exprime, d'après lui, que dans l'hydratation de l'anhydride l'eau quitte l'hydrogène pour se fixer sur le radical; dans le cas de la formation d'un sel, cette formule impliquerait la réduction de l'oxyde basique. Et si l'on obtient facilement des sels basiques d'argent, c'est que l'oxyde de ce métal est aisément réduit.

Et voici comment il « applique » la théorie de Davy à l'acide phosphorique : « Le phosphore se combine en plusieurs proportions avec l'hydrogène; la plus connue de ces combinaisons est P<sup>2</sup> + H<sup>6</sup>. Lorsque huit atomes d'oxigène entrent dans le radical de cet hydrogène phosphoré, nous avons l'acide phosphorique ordinaire P<sup>2</sup> O<sup>8</sup> + H<sup>6</sup> (¹). »

Il signale aussi que (²) « la théorie de Davy rend probable l'existence d'une combinaison d'azote et d'hydrogène, d'où dérive l'acide nitrique; elle contiendrait moins d'hydrogène que l'ammoniaque. Elle serait composée de 2 atomes d'azote et de 2 atomes d'hydrogène, N² H²».

On peut voir par là que le Mémoire de Liebig est devenu par endroits difficilement lisible aujourd'hui (3). Il n'est pas toujours aisé de comprendre exactement comment il a apprécié

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., t. LXVIII, 1838, p. 84.

<sup>(2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 4, LXVIII, 1838, p. 89.

<sup>(3)</sup> Au sujet de la valeur relative de Graham et de Liebig sur ce point

et appliqué le fait découvert par Graham. Citons le passage suivant (1) :

« On pourrait partager les acides en unibasiques, bibasiques, tribasiques. Sous le nom d'acide bibasique, on comprendrait ceux dont un atome se combine à deux atomes de base, de telle sorte que ces deux atomes se substituent à deux atomes d'eau de l'acide. La même idée reste donc attachée à l'expression de sel basique, c'est toujours une combinaison d'un sel neutre avec une nouvelle quantité de base. Dès lors, si un atome d'un acide se combine à deux ou plusieurs atomes de base, sans éliminer plus d'un atome d'eau, c'est-à-dire moins que ne comporte le nombre des équivalents de base fixe, il se forme un véritable sel basique. L'acétate de plomb tribasique contient, comme le phosphate correspondant, 3 atomes d'oxide de plomb; mais dans ce sel l'acide acétique est dans le même état que dans l'acétate neutre de plomb desséché. Or, un phosphate, un cyanurate à 1 atome de base fixe, contiennent en combinaison, avec cet atome de base, un corps tout différent de celui qui se trouve dans les sels à 2 et 3 atomes de base du même acide; dans l'un, l'atome de base est neutralisé par le corps P2 O7 H1; dans les deux autres, par les acides P2 O6 H2 ou P2 O5. »

Appliquons maintenant à un exemple concret les idées et les déductions expérimentales de Liebig; choisissons le plus simple, l'acide tartrique.

important, deux historiens émettent des avis que nous ne pouvons partager:
Schorlemmer (Origine et développement de la Chimie, p. 38, trad. Paris, Beinwald; 1885) dit : « En 1833, Graham soumit à des recherches plus exactes les diverses modifications de l'acide phosphorique. Peu après, Liebig, qui venait de faire l'étude de plusieurs acides organiques et de leurs sels, fut amené à développer une théorie des acides polybasiques. »

Ladenburg (*Histoire du développement de la Chimie*, p. 145, Paris; 1999) apprécie que « Liebig exprima les conséquences du travail de Graham avec une grande clarté et une grande précision! »

Citons encore au hasard de nos lectures un petit livre d'enseignement (L. De Koninck, *Résumé de la théorie des types*, p. 6, Liége et Paris, Noblet et Baudry; 1865): « Les remarquables recherches de M. Graham conduisirent M. Liebig à la théorie des acides polybasiques. »

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., t. LXVIII, 1838, p. 68.

Liebig et Dumas avaient représenté le tartrate acide de potasse par du tartrate neutre, plus de l'acide tartrique; ils n'ont réuni les deux formules en une seule que pour une raison de simplicité. N'est-on pas fondé à dire que, en doublant la formule, ils méconnaissaient par là même la notion de polybasicité?

Liebig, en se séparant peu de temps après de Dumas, n'a pas, que nous sachions, désavoué cerre argumentation. Des raisons, meilleures pour la science de son temps, le conduisent d'ailleurs au même résultat. « Toutes les réactions de l'acide tartrique nous démontrent que la formule admise jusqu'ici doit être doublée pour exprimer sa véritable constitution (1). L'expérience lui apprend que, sans exception, tous les sels d'argent sont neutres. Pour un atome d'argent, l'acide tartrique contient C<sup>4</sup> H<sup>4</sup> O<sup>5</sup>; par conséquent, cette formule doit être doublée. Cette fois l'argumentation était bonne, mais le point de repère était mauvais; on écrivait à cette époque l'oxyde d'argent non pas Ag2 O, mais Ag O. Le résultat était utile, puisqu'il établissait le rapport de ce que nous appelons les grandeurs moléculaires des acides acétique et tartrique; mais il n'était pas très instructif au regard de la polybasicité, et, en tout cas. il ne nous apprenait rien de plus que ce que nous avait enseigné Graham.

Signalons enfin comment Liebig formule les tartrates (2):

$$\begin{array}{c} C^8H^8O^{10} + 2H^2O & \text{acide cristallis\'e} \\ C^8H^8O^{10} + H^2O & \text{cr\'eme de tartre} \\ \hline C^8H^8O^{10} - 2KO & \text{tartrate neutre} \\ \hline C^8H^8O^{10} - KO & \text{sel de Seignette} \\ \hline & \text{NaO} & \text{cr\'eme de tartre} \\ \end{array}$$

et constatons que, si la note de Dumas et Liebig se montrait sur la même question nectement unitaire, Liebig avouait encore

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, 1, LXVIII, 1838, p. 53.

<sup>2)</sup> Voir aussi Traité de Chimie organique (Paris, Fortin), 1, 11, 1872, p. 59 et suiv.

ici les préjugés dualistiques qu'il n'avait décidément pas pu déraciner de son esprit.

Et comment aurait-il pu s'en dégager ? Dans les formules de l'acide tartrique de Dumas et Liebig, c'était toujours, non pas 11, mais H² qui était remplacé par un élément métallique. Comment expliquer une anomalie aussi générale (¹) ?

Graham était équivalentiste, et il avait pu, en saine logique, conserver devant le fait de polybasicité ses formules dualistiques. Il pouvait même devenir unitaire sans rien bouleverser.

La chose était impossible pour l'école de Berzélius; mais la difficulté se dissimulait assez bien sous les formules dualistiques.

Et maintenant, si l'on nous demande ce que Liebig, que l'on dit souvent « auteur de la théorie des acides polybasiques », a fait pour compléter l'œuvre de Graham, nous basant sur les documents que nous venons de produire, nous répondrons avec assurance : « rien ».

<sup>(1)</sup> Laurent et Gerhardt (Ann. de Chim. et Phys., 3º série, t. XXIV, 1848, p. 170) disent : « L'école de Giessen ne se forme pas des acides polybasiques une idée exacte, puisqu'elle classe l'acide oxalique et l'acide sulfurique parmi les acides monobasiques. « Le reproche n'est pas assez général.

## CHAPITRE 1X.

## LA SUBSTITUTION, LES NOYAUX DE LAURENT ET LES TYPES DE DUMAS.

## !. — Le dualisme et les noyaux.

Il fallait absolument renverser le dualisme. Un savant jeune, ardent, révolutionnaire, allait assumer cette tâche. Dans un magnifique réquisitoire, Laurent (1) a dénoncé la pauvreté de cette doctrine. Pourquoi représenter les sels par les formules juxtaposées des oxydes acide et basique? Il n'y a peut-être pas un sel sur mille qui ait été obtenu de la sorte. Il n'y a pas plus de raisons d'écrire SO3 + KO, que SO3 K + O, ou SK + O<sup>3</sup>, ou SO<sup>3</sup> + K, ou « SO<sup>2</sup> + KO<sup>2</sup> » (Longehamp). Toutes ces formules représentent des réactions réelles. Le dualisme prétend que, pour faire un sel, il faut mettre en contact un oxyde acide et un oxyde basique. Mais ne peut-on pas préparer le sulfate de fer par l'action du fer sur la solution de sulfate de cuivre? Le fait de considérer l'acide libre, plutôt qu'un de ses sels, est une pure convention. L'électrolyse, si souvent invoquée, d'une solution de sulfate de potasse ne donne pas, comme on le prétend, de l'anhydride sulfurique et du potassium, mais de l'acide sulfurique hydraté et de la potasse caustique hydratée. Et Laurent reconnaît que les acides anhydres et les acides hydratés n'ont entre eux aucune analogie; leurs fonctions sont entièrement différentes (2). Telle était la nature des arguments que Laurent opposait au dualisme; nous ne rapportons que ceux avant trait à la Chimie minérale.

<sup>(</sup>¹) Cet exposé est extrait de la Méthode de Chimie (1854). Bien que cette œuvre termine la carrière trop courte de Laurent, nous croyons qu'elle reflète fidèlement les idées que le savant défendait dès avant 1840.

<sup>(2)</sup> Méthode de Chimie, p. 55.

Mais on ne reverse pas une théorie établie, même la plus pauvre, avec des mots, quelque excellents soient-ils. Il faut des faits nouveaux. Et Laurent allait bientôt disposer d'une arme, la substitution, qui lui assurerait, après de rudes combats, une victoire décisive.

Pour faire l'histoire de cette notion, qui a exercé une si grande influence sur le développement de la Chimie organique, il importe de revenir un peu avant le moment où nous avons clos la période de Dumas (vers 1839). Nous n'avons pas noté ses premières manifestations dans le Chapitre précédent, désirant lui consacrer une étude séparée. Elle s'étendra jusque vers 1845, année qui marquera l'adoption de la notion de Laurent par l'école de Liebig.

En 1831, Laurent (né à La Folie, près de Langres, en 1807) était devenu répétiteur de Dumas. Que les idées de l'élève aient exercé une action sur celle du maître, ou que l'inverse se soit produit, nous constatons, quelques années après, les premiers pas de la substitution.

A vrai dire, vers 1815, Gay-Lussac avait signalé dans ses leçons orales que l'action du chlore sur la cire se manifeste par le remplacement de son hydrogène, volume à volume, par élément halogène. On sait que la berthollisation de la cire peut altérer cette matière, au point de la rendre inapte à la fabrication des bougies, et l'on raconte qu'à un bal donné à la Cour (1) l'inconvénient d'une cire ainsi traitée fut tel, que l'on dut évacuer les salons. Charles X saisit de la question Brongniart, directeur de Sèvres, lequel chargea Dumas, son gendre, de l'élucider. L'histoire ne nous dit pas si c'est cette consultation qui mit le grand chimiste sur la voie de la substitution chlorée.

La question était à l'ordre du jour. Soubeiran avait découvert le chloroforme (2). Bientôt après, Liebig confirmait ce résultat important et découvrait le chloral (3). Dumas, repre-

<sup>(1)</sup> Thorpe, Essays in hist. chem., London, Macmillan, 1894, p. 275.

<sup>(2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. XLVIII, 1831, p. 131.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. XLIX, 1832, p. 146.

nant la voie suivie par Gay-Lussac, étudiait l'action du chlore cur l'essence de térébenthine (1). Dans un autre Mémoire (2), il fixait la composition du chloroforme et du chloral, où Liebig n'admercait pas la présence d'hydrogène; c'était toujours cette belle technique dont Dumas avait fait preuve dans son Mémoire de 1828.

De plus, ces résultats l'amenaient à des conséquences qui devaient acquérir plus tard avec Laurent une importance philosophique considérable.

La transformation de l'alcool en acide acétique n'est autre chose que le résultat de la substitution de l'oxygène à l'hydrogène.

Lichig envisageait la liqueur des Hollandais comme formée de 16 volumes de carbone, 15 volumes d'hydrogène et 8 volumes de chlore, et encore une fois Dumas en établit l'exacte composition, et prouve qu'elle est formée de volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné. Il signale aussi que la chloruration de la liqueur des Hollandais conduit au chlorure de Faraday (notre C<sup>2</sup> Cl<sup>6</sup>).

Il rappelle la formation du chlorure de cyanogène ci du chlorure de benzoyle par l'action du chlore, respectivement sur l'acide cyanhydrique, et sur l'essence d'amandes amères. Le remplacement de l'hydrogène par le chlore se fait volume par volume.

L'oxydation de l'essence d'amandes amères, de l'acide formique, de l'acide oxalique s'interprètent par la substitution, comme celle de l'alcool. La composition réelle du sucre (contrairement à celle admise par Berzélius) permei, même si l'on ne suit pas Dumas lorsqu'il le considère comme un êther de l'acide carbonique, de formuler sa scission par l'action des ferments et son oxydation en acide oxalique.

Dumas raitache tous ces faits à la théorie des éthers, et

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>) Loc. cit., 1. LH, 1833, p. 400. Dumas avait commencé en 1830 l'étude de l'action du chlore sur l'acide acétique (Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, 1. LXXIII, 1840, p. 76).

<sup>(2)</sup> Ibid., 1. LVI, 1834.

n'est-ce pas là la meilleure preuve que celle-ci recélait des vérités fécondes? L'alcool est, d'après Dumas, de l'éthylène addicionné d'eau, et l'action du chlore lui démontre un fait, qui est mieux que séduisant, à savoir qu'il y a en réalité ce que nous appelons deux fonctions hydrogénées. Dumas distingue l'hydrogène de l'eau, qui disparaît sous forme d'acide chlorhydrique, tandis que l'hydrogène de l'hydrogène carboné subit en partic la substitution; et il représente ces phénomènes comme suit :

$$C^8H^8 - H^5O^2 + CI^5 = C^8H^8O^2 - CI^5H^5$$
  
 $C^2H^8O^2 + CI^{12} = C^8H^2CI^6O^2 + CI^5H^6$ .

Cette interprétation, comme on le voit, est restée la nôtre.

De ce Mémoire est sorti ce que Dumas avait appelé d'abord la théorie des substitutions : il a préféré plus tard les termes de « loi empirique des substitutions ». En voici la formule telle que nous la rapporte Laurent (¹) :

« 1º Quand on traite une substance organique par le chlore, le brome, l'iode ou l'oxygène, ces corps lui enlèvent généralement de l'hydrogène; et, pour un équivalent d'hydrogène enlevé, il se fixe un équivalent de chlore, de brome, d'iode ou d'oxygène dans le composé.

» 2º Si une partie de l'hydrogène se trouve dans la substance organique à l'état d'eau (comme dans l'alcool), elle sera enlevée par le chlore ou l'oxygène sans substitution. »

Là s'arrète l'action de Dumas. Il était réservé à Laurent de mesurer d'un coup d'œil l'importance extraordinaire de la notion de substitution, et, rompant délibérément avec le dualisme, d'en préciser le caractère philosophique. Nous allons examiner ses titres; mais tout d'abord formulons d'après luimême (2) son idée directrice :

« Lorsqu'il y a substitution équivalente de l'hydrogène par le chlore ou le brome, le chlore vient prendre la place qui était occupée par l'hydrogène et jouer, en quelque sorte, son rôle;

<sup>(1)</sup> Méthode de Chimie, p. 242. Paris, Mallet; 1854.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 242.

par conséquent, le composé chloré doit avoir de l'analogie avec le composé dont il dérive. »

Et, puisque nous avons rapproché les propositions des deux chimistes, laissons Laurent préciser ce qui les distingue. Il pose les deux questions suivantes (1):

« 1º Peut-on, a priori, savoir si l'hydrogène enlevé sera remplacé ou non par son équivalent de chlore et combien on pourra en enlever par substitution ?

» 2º Que devient le chlore dans les nouveaux composés chlorés, quel rôle y joue-t-il, de quelle nature sont les composés lorsqu'ils sont obtenus, soit par une substitution équivalente, soit par une substitution non équivalente ? »

Et Laurent fait remarquer que Dumas ne s'est occupé que de la première question. « Toutes deux sont tout à fait indépendantes l'une de l'autre. On peut découvrir la loi qui préside aux substitutions sans savoir ce qui se passe dans les corps chlorés, et réciproquement (2). »

Laurent n'a précisé sa pensée au sujet de la substitution que vers 1840. Il s'était fait connaître avant cela par de nombreux travaux, et il importe de mentionner son Mémoire intitulé : « Théorie des combinaisons organiques (3) », où nous allons trouver la première idée de la théorie des noyaux. En voici les principales propositions :

« 1º Les atomes ou les molécules, en se combinant pour former des composés organiques, suivent des lois aussi simples que celles que M. Gay-Lussac a établies pour les gaz, c'est-à-dire que 1, 2, 3, 4, etc., atomes, molécules ou volumes d'un corps simple ou composé, se combinent avec 1, 2, 3, 4, 5 atomes, molécules ou volumes d'un autre corps simple ou composé.

2º Toutes les combinaisons organiques dérivent d'un hydrogène carboné, radical fondamental, qui souvent n'existe plus dans ces combinaisons, mais y est représenté par un radical dérivé renfermant autant d'équivalents que lui.

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 2/1.

<sup>(2)</sup> Ibid.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LXI, 1836, p. 125.

» 3º Dans ces hydrogènes carbonés, le rapport du nombre des atomes du carbone est à celui des atomes de l'hydrogène comme  $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{5}$ , etc., c'est-à-dire dans un rapport simple.

» 1º Si l'on fait autant de séries qu'il y aura de rapports différents, tous les hydrogènes carbonés viendront s'y ranger; mais, dans une même série, il y aura plusieurs hydrogènes carbonés qui différeront les uns des autres, parce que le rapport qui les exprime sera multiplié par 1, 2, 3, 4, 10, etc.

» 5º Ces hydrogènes carbonés, soumis à une action déshydrogénante, perdront peu à peu leur hydrogène, mais gagneront toujours en échange autant d'équivalents du corps déshydrogénant qu'ils auront perdu d'équivalents d'hydrogène.

» 6º Une partie du corps déshydrogénant passant à l'état d'eau, ou d'acide nitreux, ou d'acide hydrochlorique, etc., se dégagera ou restera combinée avec le nouveau radical formé.

<sup>3</sup> 7º Le radical fondamental et ses radicaux dérivés seront des corps neutres ou capables de s'unir aux acides, quelle que soit d'ailleurs la quantité d'hydrogène, d'oxigène, de chlore, etc., entrant dans le radical; et le volume de celui-ci sera au volume du corps qui le salifie dans un rapport simple.

» 8º Lorsque le corps déshydrogénant, l'oxigène par exemple, entrera dans la combinaison, mais hors du radical, il la rendra acide, quelque grande que soit la quantité de carbone, d'hydrogène et d'oxigène entrant dans le radical, et quelque petite que soit la quantité d'oxigène hors du radical. l'acidité ne dépendant nullement du rapport du carbone et de l'hydrogène à l'oxigène, mais seulement de la place de celui-ci.

» 9º En général, on pourra enlever tous les corps existant hors du radical, ou une partie seulement, sans les remplacer, ou en les remplaçant tous ou partiellement par des équivalents.

» 10° Si l'on enlève du carbone à une combinaison, elle sortira de la série, et renfermera un nouveau radical. »

Prenons maintenant un exemple d'application de ces règles :

« L'acide acétique, en perdant du carbone, donne de l'acétone; donc ce dernier corps n'appartient plus à la série de l'hydrogène bicarboné (10°), et l'on ne doit pas le représenter par un carbonate bibasique d'hydrogène bicarboné. Puisque l'acétone est un

corps neutre, sa composition ne peut être représentée que par une des formules suivantes :

Ce He O	dérivant de	$C_{e}H_{8}$
$C_{0}^{6}H_{0}O_{2}^{1} - HO_{2}^{1}$	))	C6 H6
$C^6H^4 + H^2O$	))	€6 H %

- Déjà M. Frémy a prouvé qu'on pouvait lui enlever la moitié de son oxigène à l'état d'eau; c'est donc à l'expérience à prononcer entre la seconde et la troisième formule.
- L'acétone traitée par le chlorite de chaux perd du carbone à l'état d'acide carbonique (10°); elle doit donc sortir de sa nouvelle série, et l'expérience prouve qu'elle rentre dans son ancienne, celle de l'hydrogène bicarboné, mais dans un rang plus bas de l'échelle, dans la série C\*H\*; car elle donne du chloroforme en perdant du carbone qui passe à l'état de carbonate de chaux, comme le fait voir l'équation suivante :

$$\frac{(C^{6}H^{4} + H^{2}C) + CH^{0} + H^{2}O + 4OCa = (C^{4}CH^{2} + H^{2}CH^{2}) + 3(CH^{2}Ca + H^{2}O) + (C^{2}O^{2} + OCa)}{Chloroforme}$$

On voit que nous n'avons pas choisi une application des règles de Laurent conforme à nos idées actuelles; mais elle nous paraît, mieux que les autres, faire apprécier l'originalité de ses idées.

l' nous donne, toujours dans le même Mémoire, un essai de classification des composés carbonés qui est le premier de ce genre dans la Chimie organique. Il est basé sur la classification des carbures en six séries; signalons les suivantes:

Série ½ CH, contenant les radicaux fondamentaux suivants : Cétène C<sup>64</sup> H<sup>63</sup>, tétrène C<sup>46</sup> H<sup>16</sup>, éthérène C<sup>8</sup> H<sup>8</sup>, méthylène C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>.

Série  $\frac{3}{2}$  C° H², contenant les radicaux fondamentaux suivants : Paranaphtalène C60 H²3, naphtalène C30 H³6.

Série <sup>2</sup>/<sub>1</sub> C<sup>2</sup> II, contenant les radicaux fondamentaux suivants : Cinnamène C<sup>36</sup> H<sup>18</sup>, benzogène C<sup>28</sup> H<sup>13</sup> (<sup>1</sup>), benzène C<sup>28</sup> H<sup>14</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Radical fondamental inconnu du benzoyle; celui-ci est un radical derivé neutre.

Série  $\frac{2}{2}$  C<sup>3</sup> H<sup>2</sup>, ne contenant que le radical fondamental inconnu C<sup>6</sup> H<sup>4</sup>. Celui-ci est aussi le radical fondamental de l'acétone.

Enfin signalons, pour compléter cet exposé, une notion que Laurent avait puisée dans ses recherches sur la naphitaline. En étudiant l'action du chlore, il avait distingué entre « qu'il devait appeler plus tard halydes et hyperhalydes. L'huile des Hollandais est un hyperhalyde qui, traité par la potasse, donne un halyde (notre éthylène chloré); et Laurent, immédiatement après le travail de Regnault (¹), applique à ces dérivés si importants les notions très justes qu'il avait fait valoir dans ses recherches sur la naphitaline.

Il importe maintenant de résumer les conséquences de ce Mémoire de Laurent. C'est justice, d'autam plus qu'il a été plus maltraité par ceux qui prétendaient diriger de son vivant les destinées de la science, et que réparation suffisamment complète n'a pas encore été rendue par les historiens à son œuvre féconde.

Sans parler de la notion de substitution, sur laquelle nous aurons encore à revenir, contentons-nous d'insister sur deux points : les radicaux et la classification.

Pour les radicaux, qu'il appellera bientôt noyaux, Laurent s'éloigne complètement de la notion acceptée à l'époque. Regnault venait de proposer l'aldéhydène, et Liebig, timidement, avait déclaré que le moment n'était peut-être pas éloigné où l'on abandonnerait l'idée des radicaux constants. C'était déjà fait à ce moment dans l'esprit de Laurent, il n'en faut pas douter. Mais il va bien au delà; esprit novateur et entier, il ne recule devant aucune conséquence de sa pensée. Aucune règle ne restreint la nature des radicaux (²): la transformation d'un radical en un autre, soit par substitution, soit par scission car-

<sup>()</sup> Méthode de Chimie, p. 227.

<sup>(2)</sup> Opposons à cela ce que dit Berzélius deux ans plus tard (Comptes rendus Acad. Sc., t. VI, 1838, p. 633) : « Un élément aussi électronégatif que le chlore ne saurait jamais entrer dans un radical organique : cette idée est contraire aux premiers principes de la Chimie; sa nature électronégative et ses affinités puissantes feront qu'il ne pourra s'y trouver que comme élément d'une combinaison qui lui soit particulière. »

bonée, est une idée qui ne doit rien à personne; le rôle que joue la place d'un élément, plutôt que sa nature, est encore une fois une conception absolument originale et neuve. Et tout cela est le fondement réel et vrai de toutes nos théories organiques modernes.

Quant à la classification, son innovation n'est pas moins originale, son influence pas moins heureuse. Chevreul avait bien reconnu les relations entre les acides gras, Dumas avait bien vu les rapports entre les alcools méthylique et éthylique et entre deux ou trois carbures. C'était d'excellente classification, mais le travail n'était que fragmentaire. Laurent fait une œuvre générale; elle est basée sur la composition centésimale. On dira peut-être qu'elle est moins naturelle que les essais précédents. Mais les premières classifications dans les sciences de la nature n'ont-elles pas été le plus souvent artificielles? D'ailleurs, si le principe de Laurent ne s'applique que d'une manière encore incertaine à la science de son temps, il faut reconnaître qu'il est resté vrai, et que, nous aussi, nous classons nos carbures d'après une formule générale; seule celle-ci s'est modifiée. Et, pour Laurent comme pour nous, toute la classification est basée sur les carbures. Le principe est donc resté le même, l'application seule diffère.

Voyons maintenant ce que Berzélius a écrit sur le Mémoire célèbre de Laurent; c'est un document trop curieux pour que nous n'en donnions pas le texte complet (1):

« Dans le Rapport précédent (p. 348), j'ai mentionné une observation intéressante de Laurent sur différents produits de décomposition de la naphtaline par le chlore, ainsi que des considérations d'ailleurs très peu vraisemblables sur la constitution chimique de ces composés. Les recherches poursuivies dans cet esprit ont amené l'auteur à un genre de législation de la chimie organique qui, comme toutes les législations hâtives, se traduit par de nombreux articles. Il n'y en a pas moins de quinze. En voici le résumé :

→ Lorsque, dans un composé organique formé de plusieurs

<sup>(†)</sup> Jahresbericht (pour l'année 1836); 7º année, Tubingen, 1838, p. 295.

atomes de carbone et de plusieurs atomes d'hydrogène, une partie des atomes d'hydrogène sont chassés par l'oxygène ou un halogène, ils se trouvent remplacés par un même nombre du corps électronégatif. Cependant le radical reste le même; cette substitution lui a conservé son même nombre d'atomes, sa forme et sa neutralité. Mais si les atomes d'oxygène, d'hydrogène ou de chlore restent en dehors du radical, il se forme une base ou un acide. Un atome de carbone vient-il à être éliminé, le radical cesse d'exister; il est décomposé en un autre.

» Je crois qu'il est inutile que mes Rapports s'occupent à l'avenir de pareilles théories. »

Donnons maintenant la parole à Laurent pour qu'il nous dise lui-même comment furent accueillies ses idées sur les substitutions :

- « Faire (¹) jouer au chlore, le plus négatif de tous les corps, le rôle de l'hydrogène qui est si positif, c'était méconnaître les notions les plus élémentaires de la Chimie.
- " La première attaque partit de Giessen. M. Liebig (²) critiqua non seulement les idées que j'avais publiées, mais encore les analyses sur lesquelles je les appuyais. En conséquence, il proposa d'autres formules qu'il crui devoir accompagner de personnalités blessantes pour moi. Malheureusement pour M. Liebig, il fut démontré que toutes les corrections qu'il avait faites étaient inexactes. Ce fui le premier échec du dualisme.
- M. Malaguti fit alors ses belles recherches sur les éthers chlorés. Je saisis cette occasion pour revenir sur les substitutions et je soutins que les éthers en se chlorant conservaient leur constitution et restaient des éthers. »

Et, pour préciser sa pensée par un exemple, Laurent signale que l'éther acétique donne avec l'ammoniaque de l'acétamide, tandis que l'éther acétique chloré donne avec le même réactif l'acétamide chlorée. Il continue:

« Les travaux de M. Malaguti excitèrent Berzélius à prendre

D.

<sup>(1)</sup> Méthode de Chimie, p. 239. Paris, Mallet; 1854.

<sup>(2)</sup> Probablement Ann. Chem. u. Pharm., t. XXV, 1838, p. 1. Laurent ne donne pas d'indication.

la défense du dualisme. Traitant du haut de sa grandeur les idées que l'on avait émises sur les substitutions, il fit voir, en s'appuyant sur de pures hypothèses il est vrai, qu'elles n'avaient pas le sens commun. Entre ses mains, les naphtalines mono, bi et trichlorées se transformaient en chlorure d'iodécatesseryle, chlorure de décahexyle, et chlorure de décapentyle. Le chlorure de benzoyle C<sup>7</sup> H<sup>5</sup> Cl O devint un aci-chloride benzoïque 2(C<sup>44</sup> H<sup>10</sup>, O<sup>3</sup>) + (C<sup>44</sup> H<sup>10</sup>, Cl<sup>6</sup>).

» Toute la chimie fut simplifiée de cette façon.

» Berzélius ayant confondu la loi des substitutions avec les remarques, les généralités et la théorie que j'avais publiées sur les substitutions, M. Dumas saisit cette occasion pour rejeter toute solidarité entre ses opinions et les miennes, en disant que sa théorie n'en était pas une, ce qui est vrai, mais bien une loi empirique qui exprime une simple relation entre l'hydrogène qui s'en va et le chlore qui entre, rien de plus. »

« Si l'on me fait dire, déclare Dumas (1), que l'hydrogène est remplacé par du chlore qui joue le même rôle que lui, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste hautement, ear elle est en contradiction avec tout ce que j'ai écrit sur ces matières. »

Connaissant maintenant les idées émises par Laurent avant 1840, nous sommes à même de reprendre le cours des événements au point où nous les avons laissés à la fin de la période précédente. Nous pourrons apprécier de cette manière tout ce que doivent à Laurent les idées et les théories que Dumas va développer par la suite.

## II. - Théorie des types de Dumas: la substitution.

En 1870, Dumas commençait la publication de plusieurs Mémoires sur Les types chimiques. Dans le premier (2), il décrivait l'acide trichloracétique; ses premières recherches au sujet de l'action « du chlore sur l'acide acétique remontaient, dit-il, à

<sup>(1)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., 1. VI, 1838, p. 699.

<sup>(2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. LXXIII, 1840, p. 73.

dix ans ». L'acide chloracétique offre le premier exemple d'un acide organique dans lequel on ait remplacé l'hydrogène par du chlore; il était essentiel de s'assurer si la capacité de saturation en était modifiée (¹). On sait que non; et Dumas l'a trouvé par l'analyse des trichloracétates d'argent, de potassium et d'ammonium, ainsi que des trichloracétates de méthyle et d'éthyle.

Dumas va plus loin: il reconnaît que l'action de l'ammoniaque à chaud sur le nouvel acide le scinde en chloroforme et carbonate d'ammoniaque. En même temps, il trouve que les acétates, chauffés avec les alcalis, dégagent du méthane (2).

D'autre part, il étudie expérimentalement la chloruration du gaz des marais, dont il représente comme suit la série des transformations :

G: H\* gaz des marais
G: H\* Ch2 chlorhydrate de méthylène
C: H: Ch: chlorhydrate chloruré
C: H\* Ch6 chloroforme
C: Ch8 chlorure de carbone

Il isole le chlorure de carbone et un peu de chloroforme, sans pouvoir obtenir cependant le chlorhydrate de méthylène.

Dumas établit donc sur des analogies indiscutables, les plus fortes qui aient été produites jusque-là en Chimie organique, la parenté de l'acide acétique avec son dérivé chloré. Il fait valoir aussi qu'il y a le même rapport entre l'acide chloracétique et l'acide acétique qu'entre le chloral et l'aldéhyde.

« Parmi les conséquences les plus immédiates qu'on puisse tirer des faits qui précèdent, ajoute-t-il encore, l'une des plus

$$C^{8}H^{6}O^{3}$$
,  $KO = C^{2}O^{2}$ ,  $KO + C^{6}H^{6}O$ ,  $C^{6}H^{6}O + KO$ ,  $H^{2}O = C^{2}O^{2}$ ,  $KO + C^{4}H^{8}$ .

De même il représente comme suit la formation du chloroforme :

$$C^{8} Ch^{6} O^{2}, KO = KO, C^{2} O^{2} + C^{6} Ch^{6} O,$$
  
 $C^{6} Ch^{6} O + KO, H^{2} O = KO, C^{2} O^{2} - C^{4} Ch^{6} H^{2}.$ 

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 83.

<sup>(2)</sup> Il interprète cette réaction en considérant l'acétone comme produit intermédiaire, et voici comment il la formule :

remarquables, à coup sûr, consiste dans cette analogie soutenue qui s'observe entre la série acétique et la série benzoïque. Le gaz des marais vient correspondre, en effet, à la benzine; il se produit dans les mêmes circonstances et joue le même rôle. » Et Dumas a toutes raisons de conclure, ce nous semble, que ces expériences « fourniront la véritable classification naturelle de ces corps, de même que la discussion de leurs ressemblances et de leurs différences aurait pour résultat la création de la chimie comparée ».

Ce premier Mémoire était immédiatement suivi d'un autre, en collaboration avec J.-S. Stas (1). Moins important que le premier, il se contente d'appliquer une réaction nouvelle à l'étude des relations existant entre les alcools et les acides qui leur correspondent. L'oxydation des alcools par les alcalis hydratés, qui a perdu aujourd'hui toute son importance pratique, sert de pivot au Mémoire de Dumas et Stas. Ils établissaient ainsi notamment la relation entre l'huile de pommes de terre et l'acide valérique (2), et commentent avec une grande pénétration le rapprochement à établir entre l'alcool et l'acide acétique. L'acide acétique se transformant sous l'action des alcalis en acide carbonique et gaz des marais,

« l'alcool devait donner, par l'action des bases, deux corps faciles à prévoir, l'un correspondant à l'acide carbonique et qui serait l'aldéhyde formique C'H'O², et l'autre qui n'est pas autre chose que du gaz des marais, C'H³, correspondant aussi à l'acide carbonique C'O¹. De telle sorte qu'on peut dire qu'un équivalent d'alcool peut se dédoubler en deux équivalents d'acide carbonique, car on a

$$C^8H^{12}O^2 = C^4H^8 + \frac{C^4H^3}{O^2} = C^4O^4 + C^4O^4.$$

» Il en est de même de l'acide acétique qui donnerait C\*H\*O\* = C'H\*+C'O\* = C'O'+C'O'.

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LXXIII, 1840, p. 113.

<sup>(2)</sup> La même année, Cahours réalisait l'oxydation de l'alcool amylique par la mousse de platine (Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. LXXV, 1840, p. 193.

"Cette comparaison fait voir qu'en considérant l'alcool comme un corps du même type que l'acide acétique, tous les deux renferment, au même titre et de la même manière, les éléments du gaz des marais. Mais, dans l'acide acétique, le gaz des marais est accompagné des éléments de l'acide carbonique C'O' dont les alcalis peuvent s'emparer. Dans l'alcool, au contraire, les éléments du gaz des marais C'Hs sont accompagnés du groupe C'H'O² qui correspond à l'acide carbonique et dans lequel pourtant on peut présumer que le pouvoir acide n'existe pas, car ce corps doit réaliser l'aldéhyde formique."

Citons enfin un abrégé du Tableau des types chimiques donné par Dumas dans ce second Mémoire :

		1° TYPE MECANIQUE.		os type mécanique.			3 TYPE MECANIQUE.		
		Type alcool.	Type acétique.	Type éther.	Type aldéhyde.	Type acide.	Type olefiant.	Type Type benzine. acétone	
ie	formique	C1 H8 O2	(3) H) (0)	C: H <sub>2</sub> O	C) H1 O2	C: H2 ()	C: II:	H <sup>4</sup> C <sup>2</sup> O H	2
ie	acétique	Cs H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Cs Hs O <sub>4</sub>	$C^2 = H^{10} O$	C8 H8 O2	C. He O.	C' H'	C. H. C. OH	6
lie	butyrique.	$C_{10}H_{10}O_5$	$C_{10}H_{15}O_{1}$	C16 H11 O	C15 H15 O5	$C_{\Omega} \coprod_{B} O_{\delta}$	$C^{16}H^{12}$	C12 H 12 C14 O H	10
ie	fuselique	C20 H24 O2	$C^{20}H^{20}O^3$	C20 H22 O	Cra H50 Q5	C20 H18 O3	C20 H-0	$C^{16}H^{2n^{\frac{1}{4}}}C^{18}OH$	18

Cherchons à définir ce que Dumas entendait par *type chi*mique.

« On entend par corps d'un même type chimique, ceux qui possèdent les mêmes réactions fondamentales, circonstance qui ne se présente que dans les corps formés du même nombre d'équivalents et que l'on regarde comme propre à démontrer que ces équivalents y sont unis de la même manière (1).

Dumas ne nous dit pas clairement quelle différence il fait entre type chimique et type mécanique. « Si la différence entre deux corps est faible ou nulle, ils posséderont les mêmes propriétés chimiques; si elle est plus marquée, ils appartiendront

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. LXXIII, 1840, p. 75.

encore au même système mécanique, mais la ressemblance chimique sera plus difficile à saisir (1). »

On admet souvent qu'il considérait comme du même type chimique l'acide acétique et l'acide chloracétique, l'aldéhyde et le chloral. En même temps il aurait considéré, par exemple, l'alcool et l'acide acétique comme ayant le même type mécanique (²). Cette interprétation est de Schorlemmer; le premier point est évident, le second l'est moins.

Wurtz (3) admet que « Dumas a rangé dans le même type chimique tous les corps qui renferment le même nombre d'équivalents groupés de la même manière et qui possèdent, en outre, les mêmes propriétés fondamentales. Mais il faut remarquer aussi que ces propriétés peuvent se modifier par le fait de la substitution. Des corps renfermant le même nombre d'équivalents, mais qui diffèrent par leurs propriétés fondamentales, peuvent être réunis dans le même type mécanique ». On voit que ces définitions de Wurtz ne sont pas plus précises que celles de Dumas lui-même. Car comment délimiter les propriétés qui sont fondamentales? Après le rapprochement très significatif qu'il établit expérimentalement entre l'acide acétique et l'alcool, peut-on admettre que « leur ressemblance chimique est difficile à saisir »? Il les classe dans un même type mécanique, mais n'admet-il pas entre eux un autre lien? D'autre part, nous avons vu qu'il fait un parallèle complet entre les dérivés des acides acétique et benzoïque ainsi qu'entre les dérivés de leurs alcools, et nous sayons que plusieurs termes de la série des alcools étaient bien classés et lui étaient bien connus. Cependant il ne nous semble pas que Dumas ait introduit ici la théorie des types. Si dans le Tableau précédent il avait établi un lien entre les séries verticales, il se serait singulièrement approché du jeu de cartes de Gerhardt, mais il faut reconnaître qu'il ne l'a pas fait. A tout prendre, cette première théorie des types n'aura pas une bien grande influence.

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 74.

<sup>(2)</sup> Schorlemmer, Origine de la Chimie organique, p. 30. Paris, Reinwald; 1885.

<sup>(3)</sup> Dictionnaire. Paris, Hachette; 1874. Introduction, p. xeix.

D'ailleurs nous avons pu remarquer que les deux Mémoires de Dumas contenaient des découvertes bien plus importantes que les considérations sur les types. Il sera intéressant d'examiner comment elles furent accueillies par l'aréopage scientifique qui avait son chef à Stockholm.

Nous savons ce que Berzélius pense de la théorie de la substitution, et nous n'insisterons pas. Il est plus curieux de voir comment il était amené à méconnaître les raisons si solides invoquées par Dumas en faveur de la constitution de l'acide chloracétique.

« On voit, dit-il (1), que l'on peut écrire cette formule (C1Cl6O3 + H) d'une autre façon pour avoir une combinaison d'acide oxalique avec le chlorure qui lui correspond, à savoir € €13 + ËH, dans laquelle ce dernier est combiné avec l'oxalaie de l'eau ou d'autres bases. Il en résulte un genre de composé doni on connaît des exemples nombreux contenant des radicaux simples ou composés; quelques-uns, mais pas tous, possèdent la propriété de voir leur oxyde se combiner aux bases ou s'en séparer, sans que se rompe pour cela la combinaison entre l'oxyde et le chlorure. Dumas n'a pas examiné cette conception et ne l'a pas mentionnée. Cependant, si elle est exacte. la nouvelle manière de voir de Dumas, incompatible avec les notions théoriques qui ont régné dans la science jusqu'aujourd'hui, se trouve ébranlée dans ses fondements et doit tomber.

» La combinaison d'un radical, qu'il soit simple ou composé, avec l'oxygène et le chlore, peut être envisagée évidemment de plusieurs manières. On en compte deux. Les combinaisons du chrome, les premières connues en ce genre, peuvent être considérées comme résultant de l'union d'un atome de perchlorure de chrome avec deux atomes d'acide chromique; d'autres les considèrent comme de l'acide chromique dans lequel un équivalent d'oxygène est remplacé par un équivalent de chlore. La seconde manière de voir est certainement plus simple; mais

<sup>(1)</sup> Berzélius, Jahresbericht, 19e année (pour 1838), Tubingen, 1840. p. 370.

elle est en contradiction avec la théorie proprement dite des substitutions prise dans le sens où cette dénomination sera généralement utilisée. En effet, le perchlorure de chrome peut être remplacé par des dérivés chlorés d'autres radicaux, tout comme dans l'oxyde ferroso-ferrique, l'oxydule de fer peut être remplacé par l'oxydule de manganèse; la magnésie, l'oxyde de zinc, etc., et l'oxyde de fer, par les oxydes de chrome, de manganèse ou d'alumine. Il n'est donc pas difficile de choisir entre les deux conceptions.

» L'acide chloracétique de Dumas appartient évidemment à la même classe de combinaison. Le radical carboné s'y allie à l'oxygène et au chlore. Il pourrait être, d'une part de l'acide oxalique où les équivalents d'oxygène seraient remplacés à moitié par une quantité égale d'équivalents de chlore, d'autre part une combinaison d'un atome d'acide oxalique avec un atome de sesquichlorure de carbone, & C!3. Que la première explication ne soit pas acceptable ici, cela ressort clairement de ce qu'elle suppose un échange de 1,5 atome d'oxygène et de ce que le poids atomique du nouveau corps est double de celui que suppose cette manière de voir.

Dumas donne encore une troisième opinion qui est tout à fait incompatible avec les deux précédentes, et suivant laquelle le chlore ne remplace plus l'oxygène électronégatif, mais l'hydrogène électropositif, et forme un chlorure de earbone = C¹Cl⁶, qui a les mêmes propriétés qu'un radical composé, comme C³H⁶ ou l'acétyle, et qui, en s'alliant à trois atomes d'oxygène, donnerait un acide qui devrait concorder par ses propriétés principales avec l'acide acétique, mais dont la différence avec ce dernier a déjà été démontrée par la courte description du nouvel acide. C'est l'existence de ce radical, et c'est la concordance des propriétés de son oxyde avec celles de l'acide acétique qui sont la base de la théorie des substitutions.

» Sans vouloir décider prématurément laquelle de ces trois opinions résistera le mieux à l'examen, j'ai simplement voulu rappeler que la combinaison découverte par Dumas n'est pas seule de son espèce, et que son étude peut être poursuivie par une méthode autre que celle qu'il a choisie. A être exclusif

dans une étude de ce genre, on n'arriverait qu'à des théories incomplètes et fautives. Un point de vue théorique qui n'embrasse pas toutes les combinaisons du mème genre, et ne les explique pas toutes avec la même vraisemblance, ne devrait pas être admis dans la science, fût-ce même à titre d'essai.

Deux ans après, Berzélius, faisant allusion dans son Rapport au passage que nous venons de transcrire, dit (1):

« M. Dumas considère l'acide chloracétique comme de l'acide acétique dans lequel l'hydrogène est remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore C<sup>1</sup>Cl<sup>6</sup>O<sup>3</sup> (<sup>2</sup>). J'ai montré (!) alors qu'il répond à une combinaison de 1 atome de surchloride carboneux et 1 atome d'acide oxalique C<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup> + C<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. »

L'enlizement était complet (3).

Mais qu'allait devenir Liebig entre ces deux opinions contraires? En ce qui concerne la constitution de l'acide acétique, il était trop compétent en la matière pour donner tort, comme Berzélius, à l'homme envers lequel il a dissimulé souvent assez mal son antagonisme. Dans une Note qui se trouve insérée à la suite du Mémoire de Dumas, il nous dit (4):

« L'acide chloracétique provient de l'acide acétique hydraté, dans lequel 6 atomes d'hydrogène auraient été remplacés par 6 atomes de chlore; par ceite substitution la forme de la molécule de l'acide acétique ne paraît avoir subi aucune altération. Comme précédemment il s'y trouve 2 atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par 1 équivalent de métal, ou bien 1 atome d'eau pouvant être remplacé par 1 équivalent d'oxide

<sup>(1)</sup> Berzélius, Rapport annuel (pour l'année 1840), trad. Plantamour. Paris, Fortin, 2º année, 1842, p. 98.

<sup>(2)</sup> La combustion de l'acide trichloracétique était faite par Dumas sur l'acide libre, il lui donnait la formule C8Cl6O3, H2O.

<sup>(3)</sup> En 1839, Berzélius écrit à Pelouze Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LXX, p. 216) : « Quel est le maximum du nombre des atomes d'oxygène qui peuvent se trouver réunis dans un seul oxyde à radical simple ou composé? Cette question, dont je crois vous avoir déjà entretenu, est d'un intérêt tellement majeur, que je m'étonne qu'elle n'ait jamais été discutée par les chimistes. »

<sup>(4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. LXXIII, 1840, p. 100.

métallique. Le caractère chimique de la combinaison n'a pas varié. Le produit de l'action du chlore sur l'acide acétique est un acide qui ne diffère de l'acide acétique que par le poids atomique du chlore comparé à celui de l'hydrogène. Dans ce sens, l'acide acétique et l'acide chloracétique appartiennent au même type. »

Liebig s'était-il trop avancé sur ce terrain et craignait-il de s'attirer les foudres de Berzélius? Voici ce qu'il écrit en date du 26 avril 1840 à son « paternel ami » (1):

« Je commence par te faire un aveu qui est l'expression d'un dégoût et d'une répugnance insurmontables contre la tendance de la chimie aetuelle; la lutte au sujet de la théorie des substitutions les ont amenés au paroxysme; tout ce que nous avons fait et travaillé ne sert qu'à couvrir de papier doré la personne. Je suis devenu tout à fait calme, plus froid et plus raisonnable que tu ne peux te l'imaginer; après avoir lu le gros livre de Persoz (²) sur nos théories et sur les bavardages de Dumas et consorts, j'ai été guéri; ça été un vomitif, tout est sorti et vidé; en ce qui me concerne, il ne sera jamais plus question de cela dans mon journal. »

Mais la verve de Liebig voulut connaître la grande publicité. Il faisait paraître dans les Annales qu'il avait fondées, une lettre datée soi-disant de Paris et signée S.-C.-H. Windler (3). On avait pu remplacer dans l'acétate de manganèse tous les éléments successivement par le chlore (4). Puis il continuait :

« Quoique je sache que dans l'action décolorante du chlore,

<sup>(1)</sup> Lettres de Berzélius et Liebig, p. 210. Munich, Lehmann; 1898.

<sup>(2)</sup> Il s'agit de Chimie moléculaire, 1 vol. Paris, Balliere; 1839.

<sup>(3)</sup> Ann. der Chem. u. Pharm., t. XXXIII, 1840, p. 308.

<sup>(4)</sup> Liebig avait-il emprunté l'idée de Woehler? Voici ce que nous dit Laurent (Méthode de Chimie, p. 244) : « Sur ces entrefaites, M. Woehler descendit dans la lice; mais beaucoup plus courtois que ses frères d'armes, il se contenta de lancer des plaisanteries contre les substitutions. Il était parvenu, disait-il, en traitant le sulfate de manganèse par le chlore, à remplacer successivement et le manganèse et l'oxygène et même le soufre par du chlore. Il avait ainsi obtenu un sulfate de manganèse chloré, qui ne renfermait plus ni manganèse, ni oxygène, ni soufre, et qui était cependant encore un sulfate, »

LA SUBSTITUTION, LES NOVAUX DE LAURENT ET LES TYPES DE DUMAS. 427

il y a remplacement de l'hydrogène par le chlore, et que les étoffes que l'on blanchit maintenant en Angleterre d'après la loi des substitutions conservent leur type, je crois néanmoins que la substitution du carbone par le chlore, atome pour atome, est une découverte qui m'appartient.

» P.-S. — Je viens d'apprendre qu'il y a déjà dans les magasins à Londres des étoffes en chlore filé, très recherchées dans les hôpitaux et préférées à toutes autres pour bonnets de nuit, caleçons, etc. (1). »

Un des historiens qui rapporte cette anecdote trouve que Liebig « maniait admirablement la satire » (2)! Mais cette plaisanterie attique ne pouvait donner le change que pendant un instant.

- « Un moi (copule) tombé de la plume de M. Gerhardt (3) se transforme en une idée lumineuse pour le dualisme. » C'est Laurent qui parle, et il continue (3):
- « Dès ce moment, tout fut copulé : les acides acétique, formique, butyrique, margarique, etc., les alcaloïdes, les éthers, les amides. les anilides, etc., devinrent des corps copulés. De sorte que pour faire de l'acétanilide par exemple, on ne prend plus aujourd'hui de l'acide acétique et de l'aniline, mais de l'acide acétique copulé que l'on recopule avec de l'ammoniaque

<sup>(1)</sup> Woehler écrit à Liebig le 29 mars 1846 (Lettres de Berzélius et Liebig, p. 211. Munich, Lehmann; 1898): « J'étais bien loin de supposer que tu ferais imprimer cette plaisanterie sur la théorie de la substitution. La chose perdra beaucoup à être lue en français. Tu aurais dû choisir pour l'auteur un nom français et non pas Schwindler, terme qui ne me paraît pas tout à fait juste. Un charlatan croit lui-même à ses théories et à son charlatanisme; celui qu'il cherche à éblouir ne se laisse pas convaincre. On pourrait plutôt appeler l'auteur Charlatan, ou prof. Ch. Arlatan. Mais c'est bien lourd et bien grossier. En tout cas ce devrait ètre un Français. »

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Schorlemmer, Origine et déseloppement de la Chimie o. ganique, trad. Claparède, p. 35 et 34. Paris, Reinwald; 1885.

<sup>(3)</sup> Dans son Mémoire Sur la constitution des sels organiques à acides complexes et leurs rapports avec les sels ammoniacaux (Ann. de Chim. et de Phys., 2° série, t. LXXII, 1839, p. 184). Le terme est employé par Berzétius dans son Repport sur l'année 1840, édition française, 2° vol., 1842, p. 100.

<sup>(4)</sup> Méthode de Chimie, p. 249. Paris, Mallet; 1854.

copulée. Je n'invente rien, je ne charge rien : est-ce ma faute si, en écrivant l'histoire, j'ai l'air de faire un roman?

- » Qu'est-ce donc une copule?
- « Une copule est un composé imaginaire dont la présence déguise toutes les propriétés chimiques des composés avec • lesquelles il est uni.
- Ainsi l'acide margarique renferme de l'acide oxalique uni à la copule C<sup>37</sup> H<sup>66</sup>; et l'acide butyrique, de l'acide oxalique uni à la copule C<sup>6</sup> H<sup>14</sup>.
- » Mais, dira-t-on, qu'est-ce qui prouve que les acides margarique et butyrique renferment de l'acide oxalique?
- » Et c'est précisément parce que rien ne le prouve, qu'ils en renferment. Ne venons-nous pas de dire que les copules déguisent les propriétés des corps auxquelles elles sont unies? Or, si par une réaction on parvient à rendre probable l'existence de l'acide oxalique dans l'acide margarique, cela prouverait que l'acide margarique n'est pas un corps copulé!
- » Les réactions sont ici complètement insuffisantes pour nous dévoiler ce mystère, il faut l'esprit pénétrant du dualisme. En bien, soit ! l'acide acétique est un corps copulé; quel rapport cela a-t-il avec l'analogie qui existe entre certains corps et leurs dérivés?
- » Le voici : l'acide acétique, disent ces Messieurs, renferme maintenant de l'acide oxalique copulé avec C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>. L'acide trichloré renferme aussi de l'acide oxalique, mais sa copule est C<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>. Or, en mettant en regard la composition des deux acides, on voit de suite que les atomes y sont disposés de la même manière, et que par conséquent ils doivent avoir des propriétés analogues :

$$(C^{2}H^{6})C^{2}O^{3}+H^{2}O,$$
  
 $(C^{2}G^{6})C^{2}O^{3}+H^{2}O.$ 

La mauvaise foi est-elle flagrante? et que m'importent et vos copules et vos radicaux, et tous vos châteaux de cartes? N'ai-je pas dit et redit que j'ignorais l'arrangement des atomes dans l'acide acétique; n'ai-je pas répété que, en tout cas, l'acide chloré devait avoir le même arrangement atomique que l'acide normal; n'ai-je pas dit que l'analogie qui existe entre ces deux acides était due à cet arrangement? Est-ce que vous dites autre chose maintenant? »

Sans plaider la mauvaise foi, Laurent aurait pu se contenter de faire ressortir une inconséquence sans exemple dans l'histoire. Berzélius s'obstinait en effet à refuser à l'acide découvert par Dumas le nom d'acide chloracétique : il l'appelait acide chloroxalique (1). Mais alors pourquoi, depuis qu'il avait admis les formules précédentes, n'appelait-il pas l'acide acétique, acide oxalique?

D'ailleurs il ne s'arrètait pas en si bon chemin. Citons quelques exemples d'après les Rapports annuels (2).

L'oxychlorure de carbone ou phosgène de John Davy que Dumas (\*) considère comme formé d'un atome de chlore et un atome d'oxyde de carbone condensés en un volume, que Gerhardt (\*) formule CO Cl<sup>2</sup>, devient pour Berzélius

Le chlorure de benzoyle de Liebig ei Woehler avait, lui aussi, une formule trop simple et trop logique; il devenait

$$C_{12} H_{10} \oplus S_{13} = 5 G_{12} H_{10} \oplus 3$$
.

La formule C<sup>8</sup>H<sup>6</sup>CH<sup>4</sup>O, que Malaguti (<sup>5</sup>) assignait à son éther sulfurique chloruré était triplée par Berzélius :

$$2C^{3}H^{6}C^{13}_{1}=C^{3}H^{6}O^{3}_{1}$$

tandis que le chloréthéral de d'Arcei C<sup>8</sup>H<sup>8</sup>Cl<sup>2</sup>O (\*) se transformait en

$$C^2H^{\frac{1}{2}}\mathbb{S}^1+C^2H^{\frac{1}{2}}O$$
.

<sup>(1)</sup> Traité de Chimie, 2º édition française, t. l, p. 598. Paris, Didot; 1875-1850; 6 vol. Kolbe dira mieux : chlorkohlenoxalsaüre.

<sup>(2)</sup> Jahresbericht, t. XIX (pour l'année 1838), Tubingen, 1840, p. 75.

<sup>(3)</sup> Chimie appliquée aux Arte, t. I, 1828, p. 511.

<sup>(4)</sup> Précis de Chimie organique, t. I, p. 288. Paris, Fortin; 1844-1845; 2 vol.

<sup>(5)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. LXX, 1839, p. 337.

<sup>(6)</sup> D'après Malaguti, Ibid., p. 348.

Est-il besoin de faire remarquer que toutes ces formules, si aisément échafaudées par le chimiste suédois, bouleversaient toutes les analogies les plus légitimes et les plus instructives (1)? Elles nous montrent aussi que, dans ce domaine au moins, il ne se préoccupait pas de la grandeur moléculaire, notion qui avait toujours sinon dominé, au moins régné dans l'esprit de Dumas, et avait déjà, à l'époque qui nous occupe, fait entrer la jeune école française dans une voie aussi heureuse que féconde.

Cependant la théorie des types ne donnait pas tout ce qu'elle avait promis; le premier Mémoire de Dumas avait été certainement le plus important de la série, il apportait à la théorie de la substitution son exemple le plus frappant, mais il faut bien reconnaître que c'étaient les idées de Laurent qui en constituaient le fond. Les deux Mémoires suivants de Dumas sous le même titre (3e et 4e), traitant l'un de certains alcoolates (2), l'autre de l'indigo (3), ne nous arrêteront pas. Mais il importe de mentionner ici son important Mémoire, en collaboration avec Stas, sur le poids atomique du carbone (1), resté l'un des modèles d'expérimentation, et qui devait préparer l'analyste belge à ces déterminations qui ont illustré son nom. Le poids atomique du carbone que Berzélius avait fixé à 12,2 devenait 1,20. Signalons en passant que cette rectification, si importante pour la science, augmentait singulièrement l'ascendant qu'avait pu exercer sur l'esprit de Dumas l'hypothèse de Prout. On sait que c'est la même préoccupation philosophique qui a été l'origine des recherches de Stas (3).

<sup>(4)</sup> Laurent et Gerhardt diront avec raison en 1848 (Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, t. XXIV, p. 200) : « Le mot copulé a pour nous un sens déterminé, tandis qu'il n'en a aueun pour les chimistes de l'école de M. Berzélius. »

<sup>(2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. LXXIV, 1840. p. 5.

<sup>(3)</sup> Ibid., 3º série, t. II, 1841, p. 204.

<sup>(1)</sup> Ibid., 3e série, t. 1, p. 5.

<sup>(</sup>i) Voici ce que Liebig écrit à Berzélius au sujet du Mémoire de Dumas et Stas (Correspondance, Munich, Lehmann, p. 222, 1898) :

Giessen, 17 avril 1841.

<sup>»</sup> Mon très honoré ami,

<sup>»</sup> Mon travail sur la détermination de l'atome du carbone est mainte-

Mais revenons, pour clore ce Chapitre, à la théorie des substitutions. Les chimistes de la cour de Berzélius avaient beau constater qu'elle n'avait aucun crédit, ni en Allemagne, ni en Angleterre, on ne pouvait indéfiniment résister à la logique des faits.

nant terminé et je t'envoie ci-joint quelques chiffres par lesquels tu peux constater que la valeur qui résulte de tes analyses des tartrate et paratartrate de plomb concorde avec celle que nous avons déterminée par l'analyse de quatre sels d'argent. J'ai recu il y a quelques semaines le travail de Dumas sur le même sujet; je me demande s'il est possible que nous nous sovons trompés dans tant de déterminations; je me demande s'il est possible que l'erreur soit toujours la même. Les expériences de Dumas sont d'une précision qui doit le couvrir de honte aux yeux de tout homme sensé. Il est tout à fait impossible d'après moi, avec un appareil aussi compliqué, d'atteindre une précision qui touche la quatrième ou la cinquième décimale; les chiffres ont évidemment été complétés avec la plume. Je t'avouc que son Mémoire est vraiment blessant par son arrogance; il est en partie visiblement dirigé contre ta personne; car pourquoi ne cite-t-il pas son compatriote Dulong dans une question que celui-ci a traitée d'une manière décisive et se rapportant à des recherches où tu t'es élevé contre toi-même, c'est-à-dire contre tes déterminations antérieures. Ces Français n'ont vraiment aucun sentiment de l'honneur vrai, aucun sens du droit et de l'équité; depuis de nombreuses années ils s'occupent de spéculations théoriques sans utilité pour la science et rien que pour satisfaire leur fatuité et leur arrogance; ils ont fait une découverte, c'est que le mot radical doit être banni et remplacé par le mot type. »

La détermination de Liebig (en collaboration Avec Redtenbacher) a été publiée dans les Annales de Liebig, t. XXXVIII, p. 113. La même Revue publie le Mémoire de Dumas et Stas et le fait suivre de critiques qui ne prennent pas moins de vingt pages et que l'expérience d'ailleurs n'a pas ratifiées.

En ce qui concerne l'opinion de Liebig sur les Français et la Science française, ne manquons pas de rappeler ce qu'il dit dans son autobiographie:

« Ce qui me frappait le plus dans les travaux des Français, c'était leur profonde vérité et le soin qu'ils mettaient à écarter les explications basées sur des apparences. C'était tout l'opposé pour les travaux allemands : en abusant des déductions ils avaient fait perdre à la théorie scientifique la solidité de sa charpente. " (Ber. d. d. chem. Ges., 1890. Ref. p. 824).

Cette appréciation destinée à la postérité est peut-être plus sincère que la précédente qui ne visait qu'à flatter Berzélius.

Melsens (¹) avait opéré dans le laboratoire de Dumas la substitution inverse de l'acide chloracétique; mais le grand maître était invulnérable de ce côté. L'obstination qu'il avait apportée, trente ans auparavant, à méconnaître la nature élémentaire du chlore, devait êire mise en œuvre ici contre la théorie de Laurent. « Il est superflu de s'étendre davantage sur la réfutation de cette théorie imaginaire (²) », écrivait-il encore à ses derniers jours. Toujours le dernier sur la brèche. Mais cette fois la mort est venue le surprendre avant qu'il ait eu le temps de se rendre aux idées fécondes de celui qu'il avait si injustement décrié.

Quant à Liebig, nous connaissons son sentiment sur les savants français et sur la substitution. D'autre part, des dissentiments assez graves s'étaient élevés entre lui et Berzélius vers l'époque que nous étudions.

Cependant, en 1845, A.-W. Hofmann, assistant au laboratoire de Giessen, publiait un Mémoire « Sur les métamorphoses de l'indigo; obtention de bases organiques contenant du chlore et du brome ». Le titre seul avait de quoi faire bondir Berzélius. Une modeste Note de Liebig, en petits caractères, nous met au courant de l'état d'esprit du maître de Giessen.

« Je suis heureux de pouvoir constater le soin et l'exactitude qui oni été apportés par l'auteur dans ses déterminations. Ce travail m'a fourni la preuve décisive que le caractère chimique d'un composé ne dépend en aucune manière de la nature des éléments qui le constituent, comme le prétend la théorie électrochimique, mais qu'il tient profondément à la place qu'occupent ces éléments (3). »

Ce Mémoire d'Hofmann, inséré dans les Annales de Liebig, avait d'abord paru dans le Journal de Pharmacie et de Chimie de Paris (1), et obtenu une médaille d'or de la Société de Pharmacie. Cette initiative généreuse de la science française avait

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, t. X, 1842, p. 233.

<sup>(2)</sup> Traité de Chimie, 2º édition française, t. V, p. 52.

<sup>(4)</sup> Liebig's Annalen, t. L111, 1845, p. 1.

<sup>(5) 3°</sup> série, t. VII, p. 91.

LA SUBSTITUTION. LES NOVAUX DE LAURENT ET LES TYPES DE DUMAS. 433 contribué, par l'organe d'un tout jeune débutant, à vaincre la résistance injustifiable que Liebig opposait, de toute la force de son autorité, à l'un des plus importants mouvements de la chimie du carbone.

## CHAPITRE X.

LES PROJETS DE RÉFORME DE GERHARDT ET DE LAURENT.

## 1. - Gerhardt.

Charles Gerhardt est né à Strasbourg, le 21 août 1816. Ses études se firent au Gymnase de la ville, où s'étaient conservées les méthodes allemandes. Son père, qui avait fondé, quelques années auparavant, une fabrique de céruse, pensa ensuite à le diriger vers l'industrie. Le jeune Gerhardt fut envoyé dans une école technique de Carlsruhe, où il travailla deux ans, et de là à Leipzig pour s'y faire inscrire à l'École de Commerce. Dans cette ville, il eui la bonne fortune de devenir pensionnaire de la famille du chimiste O.-L. Erdmann. C'est là qu'il entra délibérément dans la voie de la science, grâce aux encouragements de ce maître distingué. Si bien qu'il publiait, dans le journal récemment fondé par lui (1), un Mémoire sur les formules des silicates naturels qui lui valut peu après, le 1<sup>er</sup> août 1834, le titre de membre de l'Institut polytechnique de Leipzig. Revenu à Strasbourg, le jeune Gerhardt ne fut pas longtemps à s'apercevoir que ses goûts le portaient irrésistiblement dans une direction qui n'était pas celle choisie pour lui par son père. Une rupture avec fracas s'ensuivit, et le jeune réfractaire ne trouva rien de mieux que de s'engager dans les chasseurs à cheval. Un bienfaiteur, que l'on dit avoir été Liebig, lui prêta une somme de 2000 fr qui lui permit de se libérer. Il se rendit à Giessen, où il travailla pendant six mois (2). Un nouveau retour à Strasbourg fut suivi d'une

<sup>4</sup> Journ. f. prakt. chem., 4° vol. 1835, p. 44.

<sup>2)</sup> L'histoire nous raconte même que Liebig vit un instant en Gerhardt le gendre de ses rêves,

nouvelle rupture avec son père, et Gerhardt partit à pied pour Paris, au début d'octobre 1838 (¹).

A cette époque, un livre était une affaire, et les maîtres de la science ne dédaignaient pas de publier des Traités, voire même des Manuels de vulgarisation. C'est ainsi que Liebig avait fait paraître un tout petit ouvrage, « Introduction à l'étude de la Chimie ». Celui-ci avait été traduit en français par Gerhardt au moment où, étant à Giessen, il cherchait à se créer quelques ressources (²).

Ce petit Volume, quelque modeste qu'il soit, va nous indiquer d'une manière précise les idées de sa culture allemande que Gerhardt amenait avec lui à Paris. Le lecteur nous permettra donc d'y puiser quelques citations, bien que leur objet ne diffère pas sensiblement de l'état de la question tel que nous l'avons exposé dans les précédents Chapitres.

A côté des proportions chimiques, lesquelles sont indépendantes de toute conception a priori, il y a la théorie atomique. Pour celle-ci, Liebig se guide sur les lois de volumes gazeux. Les principes nous sont connus; citons seulement quelques exemples, pour constater comment ils sont interprétés.

1º Un volume d'air atmosphérique étant pris pour unité,

2 <sup>vol</sup> de H, pesant	0,13760
se combinent avec 1 <sup>vol</sup> de O, pesant	1,10260
l'eau produite pèse	1,24020

Cette dernière quantité occupe 2 volumes, 1 volume pèse donc 0,62010. La densité de la vapeur d'eau déterminée expérimentalement est 0,6202. « L'eau possède donc bien la composition trouvée. »

2º 1 volume de chlore se combine avec 1 volume d'hydrogène pour donner 2 volumes d'acide chlorhydrique pesant 2,50913. Donc 1 volume d'acide pèse  $\frac{2,50913}{2}$ , ce qui concorde avec la densité déterminée expérimentalement.

<sup>(1)</sup> Ces renseignements biographiques sont extraits de l'attachant Ouvrage de Ch. Gerhardt fils et E. Grimaux (Ch. Gerhardt, sa vie et son œuvre. Paris, Masson; 1900).

<sup>(2)</sup> Introduction à l'étude de la Chimie. Paris, Mathias; 1837.

3º 1 volume de gaz acide carbonique renferme 1 volume d'oxygène :

la densité de l'acide	${\tt carbonique}$	est	1,5239
celle de l'oxygène			1,1026
			0,4213

« Ces 0,4213 carbone sont combinés avec 1,1026 oxygène en 1,5239 acide carbonique. Une observation se présente ici. Le carbone est un corps fixe, on ne saurait donc déterminer exactement la densité de son gaz. Or, dans l'acide carbonique, le carbone est renfermé à l'état de gaz; on sait qu'un volume d'oxygène se combine avec 0,4213 carbone; ce poids peut être un volume égal à celui de l'oxygène ou seulement un demivolume de gaz ou de carbone. En admettant que ce soit un volume, le gaz acide carbonique se compose de volumes égaux d'oxygène et de carbone, condensés à moitié; en supposant que ce ne soit qu'un demi-volume, il faudra qu'un volume de carbone pèse 2 × 0,4313, savoir 0,8426, et l'acide carbonique aurait la composition suivante : un demi-volume d'oxygène, 1 volume de carbone condensés en 1 volume de gaz acide carbonique.»

 $4^{\circ}$  Autre exemple : l'hydrogène sulfuré, où, en tenant compte de la densité de vapeur du soufre, un volume de ce gaz contient 1 volume d'hydrogène et  $\frac{4}{6}$  volume de soufre, ou bien 6 volumes d'hydrogène (0,414) et 1 volume de soufre (6,648) donnent 6 volumes d'hydrogène sulfuré 7,062. Un volume de ce dernier pèse donc  $\frac{7,062}{6} = 1.177$ .

5° « La densité de vapeur aldéhydique a été trouvée par l'expérience = 1,532.

» 100 parties d'aldéhyde renferment 55,024 carbone, 8,983 hydrogène, 35,993 oxygène. On veut savoir le rapport du volume des parties constituantes. A cei effet, on cherche combien de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont contenus dans 1,532 aldéhyde, c'est-à-dire dans 1 volume.

## 100 d'aldéhyde contiennent:

55,017 C. combien 1,532: x = 0.84279 vapeur de carbone 8,983 H. 1,532: x = 0.13760 gaz hydrogène 55,993 O. 1,532: x = 0.55130 gaz oxygène

- » On connaît donc le poids d'un volume de carbone, savoir 0,84279; sans autre calcul, on voit que ce nombre est contenu une fois dans 1 volume de vapeur d'aldéhyde. Le poids d'un volume de gaz hydrogène est 0,06880; ce dernier nombre est contenu deux fois dans 0,1376, et le poids d'un volume de gaz oxygène = 1,10260 est contenu une demi-fois dans 0,55130. 1 volume de vapeur d'aldéhyde se compose donc de 1 volume de vapeur de carbone, 2 volumes de gaz hydrogène, un demi-volume de gaz oxygène.
- » Il est aisé de remarquer qu'une erreur dans l'analyse de l'aldéhyde ou dans la détermination de la densité de sa vapeur eût dû modifier ces rapports d'une manière très notable. Si, par exemple, on n'avait trouvé que 50 pour 100 de carbone, on aurait dans 1 volume de vapeur d'aldéhyde  $\frac{9}{10}$  de volume de carbone,  $\frac{11}{20}$  de volume d'oxygène, savoir des rapports de volume qui, contraires aux lois de combinaisons des gaz, ne sauraient être exprimés en nombres simples. Conséquemment, l'analyse eût été fausse. On voit ainsi de quelle haute importance est la connaissance de la densité d'une combinaison, pour juger de l'exactitude de sa composition, surtout à l'égard des corps dont le poids atomique est inconnu. »

Liebig conclut:

« Beaucoup de chimistes ont admis comme loi générale que volume et atome sont synonymes, ou, ce qui revient au même, que les densités des corps simples gazeux sont proportionnelles aux poids atomiques de ces corps. Conséquemment, ils ont modifié là-dessus les équivalents des corps. Mais les poids spécifiques de la vapeur de soufre de phosphore et d'arsenic font voir que, si cela peut se dire de certains groupes de gaz, il faut le regarder néanmoins comme étant décidément inapplicable à d'autres. En d'autres termes, cela signifie que nous n'avons pas d'idée exacte de la constitution des gaz, et, qu'en partant de la théorie des volumes, nous ne pouvons pas modifier les équivalents.»

Mais « la théorie des volumes présente quelque commodité pour vérifier la composition des combinaisons qui sont gazeuses ou se laissent convertir en gaz ». Pour un corps du genre de l'acide benzoïque, Liebig se contente de déterminer son équivalent par rapport à celui d'un oxyde, l'oxyde d'argent par exemple. L'équivalent de l'argent est égal à la quantité de métal se combinant à 100 d'oxygène.

L'équivalent de l'acide benzoïque étant 1433,78, on calcule, d'après la composition centésimale, qu'il est formé de 14 équivalents de carbone, 5 d'hydrogène (1) et 3 d'oxygène.

On voit que dans le petit Ouvrage de Liebig il n'y a pas beaucoup de bonnes idées pour Gerhardt, en vue des réformes qu'il est appelé à introduire quelques années plus tard dans la classification organique. Le traité de Liebig (²), qu'il traduit en 1840, ne développe guère de considérations de densités de vapeur. N'oublions pas toutefois que Liebig suit Berzélius pour le poids atomique du carbone qui est resté le nôtre. Ce point est très important, mais ce nous paraît le seul de la science allemande utile pour préparer le jeune Gerhardt à sa grande œuvre.

Le 22 octobre 1838, il arrivait à Paris, et chez Dumas, dont il devenait l'élève, il allait subir les plus heureuses influences. Dans toute la franchise de sa nature, qui n'a jamais connu les détours, il se compte au nombre de « ceux qui ont eu le bonheur d'assister aux leçons de M. Dumas » (³). Rappelons-nous surtout que la préoccupation des densités domine chez ce dernier. Il est vrai que, en 1832, après avoir déterminé les densités de vapeur de quelques éléments difficilement volatils, il a abandonné la théorie atomique, déclarant le sujet non terminé. En fait, les déterminations de cette constante continuent à retenir toute son attention. Le cinquième volume du Traité de Chimie appliquée aux Arts, paru en 1835, ne perd pas une occasion de les signaler : la formule de l'acétone est calculée d'après sa vapeur occupant deux volumes; pour l'alcool méthylique, chaque volume contient CH2 O½; pour l'hydrogène

<sup>(4)</sup> Liebig dit bien ceci : équivalents d'hydrogène.

<sup>(2) 3</sup> volumes. Paris, Fortin, 1840-1844.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. LXXII, 1839, p. 188.

bicarboné, il « prend pour atome son équivalent, qui en représente quatre volumes »; « on simplifie ainsi beaucoup les formules »; Dumas représente donc l'éthylène C\* H\* (nous écrivons C\* H\*); enfin la composition du chloroforme C\* H\* Cl\* s'accorde avec la densité de vapeur.

On trouvera l'eut-ètre extraordinaire qu'un esprit comme Dumas, aussi élevé et aussi généralisateur, n'ait pas cherché à conformer à une même normale les volumes de vapeur des divers composés organiques. Nous connaissons sa principale raison, son scepticisme à l'égard de la théorie atomique ellemême. Mais il nous paraît en exister une autre, l'idée dualistique. L'alcool est un hydrate d'éthylène et la formule représente les symboles de l'éthylène et de l'eau séparés par le signe +. Eût-il été logique de donner à sa vapeur le même volume qu'à un corps unitaire comme l'acétone? Cet état d'esprit s'accusait encore chez Liebig, qui regardait même l'aldéhyde comme un hydrate.

Ces deux barrières, les densités de valeur des corps simples et le dualisme, existent pour Gerhardt, tout au moins au début de sa carrière. Mais son esprit est plus systématique que philosophique; d'ailleurs, sa fougue ne connaît aucun obstacle.

Il brille dans les généralités bien plus que dans l'expérimentation. Son premier Mémoire, « Sur les formules des silicates naturels » (¹), nous montre, par le titre seul, les tendances de son esprit. L'auteur a 19 ans. Un Mémoire sur l'Hellenine (²), en 1839, est immédiatement suivi d'un travail général « Sur la constitution des sels organiques et leurs rapports avec les sels ammoniacaux » (³), publié sur l'avis de Dumas (¹).

Ce Mémoire mérite d'attirer l'attention principalement par deux points : les densités de vapeur et les résidus. Les densités de vapeur ne sont qu'une préoccupation; on pourrait même

<sup>(1)</sup> Journal für prakt. chem., vol. IV, 1835, p. (4.

<sup>(2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2e série, t. LXXII, 1839, p. 163.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 184.

<sup>(4)</sup> E. Grimaux et Ch. Gerhardt fils, Ch. Gerhardt, sa vic et son œuvre, p. 447. Paris, Masson; 1900.

dire qu'elle n'est pas neuve; mais son importance inquiète l'esprit du jeune Gerhardt (1).

La benzine  $C^{24}H^{12}$  et la nitrobenzine  $C^{24}H^{10}(N^2O^4)$  sont représentées par 4 volumes de vapeur. Dans ce dernier, le reste de l'acide nitrique a remplacé 2 H de la benzine.

C'est cette notion des *restants*, appelée à devenir plus tard la *théorie des résidus*, qui constitue le second point, plus général et en même temps plus actuel, du Mémoire de Gerhardt.

On ne peut, il est vrai, s'empêcher d'établir un rapprochement entre le résidu NO² qu'il envisage ici, et le «radical amide » NH² de Dumas (²). Mais, nous dit l'auteur, il ne faut pas confondre les substances de cette nature avec celles produites par déplacements que nous observons dans la décomposition des sels. « Dans une combinaison saline, un oxide en chasse un autre du même ordre et se met à sa place. Rien de pareil n'a lieu dans la substitution d'un corps simple par un corps composé : la substitution est précédée de la séparation d'un corps très simple, tel que l'eau; les restants se combinent. »

Gerhardt est peut-être encore dualiste dans certains cas. Comment ne le serait-il pas ? Il a été nourri de chimie allemande, et Dumas, partisan éclairé de la conception de Lavoisier, n'avait pas ce qu'il fallait pour orienter son esprit vers une direction nouvelle décidée. Mais son dualisme ne le gêne pas, et l'on sent bien qu'il va le jeter demain par-dessus bord. Peu lui importent aussi les autorités patentées, et, avant de combattre la constitution des dérivés nitrés, il ne regarde pas si son auteur est Berzélius ou un astre de grandeur moindre (3).

Dans le même sens que la notion des restants, il introduit celle de *copule*. L'acide sulfurique, par exemple, peut s'unir à des corps, qui ne sont pas des oxydes métalliques, sans les décomposer et sans changer lui-même de capacité de saturation. C'est ce que Gerhardt appelle une *forme d'accouplement*;

<sup>(1)</sup> J. Liebig, Traité, traduction Gerhardt, t. I, p. 12. Paris, Fortin.

<sup>(2)</sup> Regnault a les mêmes préoccupations. Notamment: Ann. de Chim. et de Phys., t. LXIX.

<sup>(3)</sup> Berzélius, dans son Rapport annuel (édition française, Paris, Fortin, 1841) pour l'année 1839, se contente de narguer Gerhardt (p. 157-158).

l'acide sulfovinique est de l'acide sulfurique affecté d'une copule (1).

Le 5 septembre 1842, Gerhardt (²) présentait à l'Académie des Sciences, présidée ce jour-là par Dumas, des « Recherches sur la classification chimique des substances organiques » (³). Voici *in extenso* la première partie :

« Ce travail est divisé en deux parties.

» Dans la partie théorique, je développe d'une manière générale les principes sur lesquels doit se fonder, suivant moi, la classification chimique des substances organiques.

» J'y démontre (4) que le chimiste fait tout l'opposé de la nature vivante; qu'il brûle, détruit, opère par analyse; que la force vitale seule opère par synthèse, qu'elle reconstruit l'édifice abattu par les forces chimiques. Il en résulte qu'une bonne classification ne peut être basée que sur les produits de décomposition des corps.

» J'examine à la même occasion les trois propositions suivantes:

» I. Toute substance organique, en se dédoublant sous l'influence d'un agent chimique, dégage les éléments de C¹O¹, de H¹O², de Az²H⁶, ou un multiple de ces quantités; ces élé-

<sup>(</sup>¹) Au sujet du Mémoire que nous venons d'analyser, on lira avec intérêt, dans l'Ouvrage de Grimaux et Ch. Gerhardt fils. la lettre que Gerhardt adresse à Liebig (p. 447) et la réponse de ce dernier, qui dit à son élève (p. 42) : « Il n'y a pas de terrain plus dangereux pour les théories que la France. Rien n'a fait plus de tort à M. Dumas, à son début, que sa tendance prédominante aux théories.... Pour l'amour de Dieu, n'écrivez plus de théories que pour des journaux allemands! »

<sup>(2)</sup> Ne signalons le travail exécuté dans l'intervalle (en collaboration avec Cahours), Sui l'essence de Cumin (Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, t. I, 1841, p. 60), que pour constater l'aménité des rapports entre chimistes de cette époque. Berzélius, parlant de ce travail (Rapport annuel pour 1841, p. 177. Paris, 1843), dénonce la théorie des types comme le « produit à la fois d'une intelligence bornée et de l'insolence qui souvent se suivent de près ».

<sup>(3)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., t. XV, p. 498.

<sup>(4)</sup> Nous savons que ces idées ont cours depuis au moins une dizaine d'années.

ments se séparent ou de la substance seule, ou collectivement de la substance et de l'agent qui la décompose.

- » H. Lorsqu'une substance organique, placée dans des conditions décomposantes, présente une composition telle que ses éléments ne peuvent satisfaire à la loi précédente, 2, 3 ou plusieurs équivalents de cette substance s'unissent pour produire C<sup>4</sup>O<sup>4</sup>, H<sup>4</sup>O<sup>2</sup> ou Az<sup>2</sup> H<sup>6</sup>, ou un multiple de ces quantités, tandis que les éléments restants demeurent en combinaison.
- » III. Lorsqu'une substance organique en décompose une autre également organique, de manière qu'une partie de leurs éléments reste en combinaison, il y a élimination de C<sup>4</sup>O<sup>4</sup>, H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>, Az<sup>2</sup>H<sup>6</sup> ou d'un multiple de ces quantités, en même temps que les résidus demeurent en combinaison.
- » Le raisonnement, d'accord avec l'expérience, me conduit ainsi à prouver :
- » 1º Que l'équivalent de l'acide carbonique, tel que l'admettent les chimistes, doit être doublé, de manière à correspondre à 4 volumes de gaz = C¹O³;
  - » 2º Que l'équivalent du carbone doit être porté à 150 = C1;
  - » 3º Que l'équivalent de l'eau doit être porté à

$$225 = 11^{4} O^{2} = 4^{\text{vol}} \text{ de vapeur};$$

- » 1º Que l'équivalent de l'oxygène est faux, comparativement à celui de l'hydrogène; le dernier pesant 12,5, celui de l'oxygène pèse 200;
- » 5º Que l'équivalent du soufre, du sélénium, ainsi que de leurs composés, est de moitié trop faible, comparativement à celui de l'hydrogène;
- » 6º Que l'équivalent d'un grand nombre d'oxydes métalliques doit être doublé;
- » 7º Que la théorie électrochimique ne s'accorde pas avec les équivalents chimiques, et que la théorie des types de M. Dumas (¹) est seule admissible aujourd'hui. »

<sup>(1)</sup> Et dire que Liebig s'était flatté d'exercer une influence sur l'esprit de Gerhardt!

Les propositions I. II. III de cette Note nous sont connues à peu près par le Mémoire antérieur de Gerhardt. Les points suivants sont relatifs, comme on vient de le voir, à la discordance des équivalents utilisés en Chimie organique et en Chimie minérale; il opte pour modifier ces derniers; mais quelques mois plus tard, dans un travail plus mûri, il va adopter le contre-pied de cette proposition. La seconde partie de la Note, appelée par l'auteur partie expérimentale, se contente de mentionner quelques faits nouveaux. Il est difficile d'y trouver la justification des propositions catégoriques du début, et bien que l'idée générale mal exprimée de non-concordance soit très juste, on comprend que la Note émanant d'un jeune homme de 24 ans dût produire un fâcheux effet à l'Institut. En réalité, il fut lamentable. Lavoisier lui-même n'eût pas osé s'exprimer de la sorte (1)! Nous nous disons aujourd'hui que le grand ancêtre n'avait peut-être eu à proférer aucune vérité aussi catégorique que la discordance signalée par le jeune novateur. Thénard n'était pas de cet avis; et Gerhardt nous a raconté lui-même quel accueil lui fut réservé à la suite de cette séance tristement mémorable (2).

Pour poursuivre quand même son œuvre dans ces circonstances, il fallait la nature indomptable de Gerhardt. Six mois après, il reprenait le même sujet dans un Mémoire publié en deux parties, « Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés per dans l'acceptable par une mémoire étonnante (1). C'est le premier écrit de ce genre dans l'histoire de la science; l'auteur fait défiler sous nos yeux

<sup>(1)</sup> Lettre de Gerhardt à Cahours (Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. 65).

<sup>(2)</sup> Ibid.: « Je m'attendais à recevoir un coup de pied dans le d... ».

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, t. VII, 1843, p. 129, et t. VIII, 1843, p. 238.

<sup>(\*)</sup> E. Grimaux et Ch. Gerhardt rapportent à ce sujet un trait caractéristique de l'époque où le grand chimiste travaillait à son *Précis*: « A la profonde stupéfaction de Balard, il écrivait son manuscrit, pour ainsi dire au courant de la plume, sans consulter aucun ouvrage. Balard rappelait souvent ce trait prodigieux de mémoire scientifique » (p. 74).

pour appuyer sa claire idée, toutes les réactions puisées dans les domaines les plus variés de la Chimie organique.

Jamais, dans une réaction organique, on ne voit se dégager de l'acide carbonique C² O²; il se forme toujours C⁴ O⁴ ou un multiple. Il y a une seule exception à cette règle; elle est fournie par l'éther carbonique C² O², C⁵ H¹¹° O. Cependant, la vapeur de ce dernier occupe 2 volumes; tous les autres éthers composés, sauf l'éther oxalique, occupent 4 volumes. En conséquence, il faut doubler les formules de l'éther carbonique et de l'éther oxalique. D'ailleurs, tous les faits que la science possède démontrent que l'acide carbonique et l'acide oxalique sont bibasiques comme l'acide sulfurique; l'acide oxalique est plus complexe que l'acide formique : celui-ci se scinde en eau et oxyde de carbone, celui-là en les mêmes corps et en acide carbonique. Et Gerhardt conclut :

« Non seulement l'équivalent de l'acide carbonique serait donc, d'après cela, C'O', et conséquemment celui de l'oxyde de carbone C'O², mais, par la même raison, celui du carbone serait C'= 150, O étant égal à 100. Nous verrons même tout à l'heure que, d'après la notation généralement reçue, l'équivalent de l'oxygène est  $O^2 = 200$ , l'équivalent de l'hydrogène étant 12,5, de sorte que les formules C'O' et C'O² se traduiraient ainsi en équivalents :

	Poids	de H	= 12,5,
Oxyde de carbone	CO	350	
Acide carbonique	CO <sup>2</sup>	350	, ))

Mais ne prenons pas cette conclusion comme décisive, car l'auteur continue.

L'acétone C<sup>6</sup>H<sup>6</sup>O (d'après Dumas, 2 volumes) doit être doublé (4 volumes) comme l'a proposé Kane. Ce n'est pas le volume de vapeur qui est l'argument de Gerhardt, mais l'équation représentant sa formation au moyen de l'acide acétique : deux équivalents de ce dernier interviennent.

Les considérations que Gerhardt vient d'émettre de cette manière pour l'acide carbonique, il les représente pour l'eau. A cette occasion il fait valoir que la formule de l'éther éthy-lique doit être doublée de manière à avoir C<sup>10</sup>H<sup>20</sup>O<sup>2</sup> = 4<sup>vol</sup>.

La raison qu'il invoque est que deux molécules d'alcool interviennent dans l'équation qui représente sa genèse.

Donc, dans toutes les réactions organiques il se forme :

$$C^4O^4=4$$
 H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>=4 ou volumes égaux. N<sup>2</sup>H<sup>6</sup>=4

Et Gerhardt continue : « Si l'équivalent de l'eau est H<sup>4</sup>O<sup>2</sup>, et, pour ma part, je n'hésite pas à l'admettre, la constitution des sels, telle que tous les chimistes l'ont adoptée, ne peut plus être admise, car alors l'acide acétique libre, par exemple, n'est point de l'acétate d'eau C<sup>8</sup> H<sup>6</sup>O<sup>3</sup>, H<sup>2</sup>O, puisque H<sup>2</sup>O ne serait que la moitié de 1 équivalent d'eau. A cet égard, la théorie des types est seule d'accord avec l'expérience (¹).

» Par la même raison, l'équivalent de l'oxyde de plomb, par exemple, ne serait pas PbO, mais Pb<sup>2</sup>O<sup>2</sup> ou plutôt Pb<sup>2</sup>O (nouvelle notation O = 200). »

Mais le jeune chimiste ne sait pas encore bien lui-même comment il va résoudre l'inconséquence du système chimique qui se présente si nettement à son esprit. Dans la seconde partie de ce même Mémoire, parue quelques mois après, ayant fait remarquer que toutes les matières minérales à 2 volumes (H<sup>2</sup>O, H<sup>2</sup>S, SO<sup>2</sup>, SO<sup>3</sup>, H Cl, H Br, etc.) s'introduisent dans les composés carbonés ou s'en éliminent par 4 volumes, il conclut :

« On peut aisément faire disparaître ces anomalies en représentant les équivalents de substances organiques par 2 volumes de vapeur, en se basant ainsi sur les formules de chimie minérale, l'oxygène étant égal à 100; cette notation est à préférer à celle que j'avais d'abord proposée et qui consistait à doubler la plupart des formules minérales, en partant des équivalents C'O' et H'O' déduits des substances organiques.

» Ainsi, dorénavant, j'exprimerai C'O' par CO<sup>2</sup>, H'O<sup>2</sup> par H<sup>2</sup>O, et Az<sup>2</sup>H<sup>6</sup> par Az H<sup>3</sup>, c'est-à-dire que je prendrai la moitié des équivalents en usage pour le plus grand nombre

<sup>(1)</sup> Est-ce le caractère non dualistique de cette théorie qui dicte ici la préférence de Gerhardt ?

des substances organiques; de cette manière, leurs équivalents seront en parfaite harmonie avec ceux de la chimie minérale, l'oxygène étant 100. »

Remarquons que Gerhardt réduit le carbone de 1 à 1 et non pas de 2 à 1, comme il nous le dit. La difficulté qu'il escamote de cette manière le fait adhérant du poids atomique du carbone adopté par Berzélius 20 ans auparavant, et suivi par Liebig.

Il signale que les nouvelles formules organiques donnent seules une interprétation logique de la notion des acides polybasiques, et rejettent la conception dualistique des acides organiques.

Enfin, dans le même Mémoire, Gerhardt recherche la raison historique du désaccord entre la chimie organique et la chimie minérale. Cet examen rétrospectif mérite de nous arrêter un instant :

- « Considérant l'eau comme composée d'équivalents égaux de chaque élément, on en avait tiré cette conséquence, que les oxydes métalliques correspondants, ayant une composition semblable, devraient s'exprimer par la formule générale RO. Pour déterminer l'équivalent des substances organiques, on a dû nécessairement commencer par l'analyse des sels formés par les acides, car les équivalents des substances neutres n'ont été établis qu'à l'aide de quelques considérations basées sur des réactions; ainsi, par exemple, la connaissance de l'équivalent de l'acide acétique a permis d'en déduire celui de l'alcool, etc. On a donc analysé de l'acétate d'argent : de la quantité de métal obtenue par la calcination, on a déduit celle de l'oxyde d'argent supposé dans le sel, et, envisageant cette quantité comme un équivalent, on en a calculé celui de la matière organique.
- » Cette manière de procéder cût été rigoureuse s'il n'existait que des acides monobasiques; mais aujourd'hui elle ne peut plus suffire; d'ailleurs, elle renferme aussi une hypothèse, en ce qu'elle suppose la préexistence de l'eau dans les acides et celle des oxydes métalliques dans les sels. Elle groupe donc d'avance les éléments de tout acide ou sel organique en deux parties : l'acide anhydre et l'oxyde, c'est-à-dire que pour chaque acide

en particulier elle est obligée de créer une nouvelle hypothèse, d'inventer l'existence d'un corps inconnu, car sur les cent et quelques acides organiques aujourd'hui connus, à peine s'il y en a quatre ou cinq qui soient capables de perdre les éléments de l'eau, de manière à se prêter à la théorie binaire.

Mais c'est précisément cette série d'hypothèses qui a jeté la confusion dans la chimie organique. Si l'on avait considéré atomes et équivalents comme synonymes, et qu'on n'eût pas cherché à construire les éléments des oxydes dans les formules des sels organiques, celles-ci ne seraient pas de moitié trop fortes; en effet, l'eau et les oxydes correspondants étant considérés comme R<sup>2</sup> O et non pas comme RO, la marche la plus naturelle à suivre eût été, dans le cas de l'acide acétique par exemple, de considérer comme équivalent de la matière organique la quantité de sel qui renferme un seul équivalent de métal (la moitié de R<sup>2</sup>):

Acide acétique (1) $C^2H^4O^2$ Acétate d'argent $C^2(H^3Ag)O^2$ Acide chloracétique $C^2(Cl^3H)O^2$ Chloracétate d'argent $C^2(Cl^3Ag)O^2$ 

» Mais, au lieu de cela, on a toujours pris pour base une quantité de métal double de celle qui figure dans les formules précédentes, de sorte qu'elles sont devenues nécessairement trop fortes, comme celles-ci :

 $\begin{array}{lll} \mbox{Acide acétique} & (2) & C8|H8|O^4 \\ \mbox{Acétate d'argent} & C8|(H^6|Ag^2)|O^4 \\ \mbox{Acide chloracétique} & C8|(Cl^6|H^2)|O^4 \\ \mbox{Chloracétate d'argent} & C8|(Cl^6|Ag^2)|O^4 \\ \mbox{.} \end{array}$ 

Gerhardt propose en même temps les modifications suivantes

<sup>(1)</sup> C = 75.

<sup>(</sup>²) C = 37,5. Remarquons aussi que  ${\rm Ag^2}$  est exprimé par les chimistes par  ${\rm Ag}$  équivalant à  ${\rm H^2}.$ 

aux formules minérales :

TT . O
H <sup>2</sup> O
K <sup>2</sup> O
(KH)O la moitié
HCl de l'ancien
KCl équivalent
S H <sup>2</sup> O <sup>4</sup>
S K <sup>2</sup> O <sup>4</sup>
S(HK)O4   la moitié
NHO <sup>3</sup> de l'ancien
NKO3 / équivalent
HCl de l'ancie KCl équivalen SH <sup>2</sup> O <sup>4</sup> SK <sup>2</sup> O <sup>4</sup> S(HK)O <sup>4</sup> la moitié NHO <sup>3</sup> de l'ancie

Au lieu de C<sup>8</sup>H<sup>8</sup>O<sup>1</sup> pour l'acide acétique, Gerhardt prend donc, non pas la formule dédoublée C<sup>1</sup>H<sup>1</sup>O<sup>2</sup>, mais C<sup>2</sup>H<sup>1</sup>O<sup>2</sup>, sans nous dire encore la raison qui fixe son choix.

Quant aux raisons historiques de la discordance, nous aurions, avec toute la réserve que comporte une question aussi délicate, quelques remarques à présenter. Il nous paraît douteux que le vrai motif soit l'inexacte valeur du nombre proportionnel de l'argent. L'analyse des sels d'argent d'acides organiques a été exposée par Liebig dans son « Introduction à l'étude de la Chimie » comme méthode générale. Mais est-elle dans l'histoire l'origine de l'inconséquence relevée par Gerhardt? Nous nous souvenons (1) au contraire que, peu après sa seconde Table des proportions chimiques, Berzélius a remplacé la base de son système II = 1 par H = 1. Cette modification était-elle justifiable? Était-elle raisonnée? N'était-ce pas déjà, à cette époque de sa carrière, une de ces échappatoires dont il devait se servir largement plus tard pour donner quand même raison à son idée préconçue? Quoi qu'il en soit, ce n'est probablement qu'après l'adoption de l'atome double comme base des proportions qu'on en est venu à déterminer le rapport existant dans un sel organique de plomb ou d'argent entre l'oxyde métallique et le résidu organique. C'est en même temps que l'on s'est occupé de la densité de vapeur, et cette détermination a eu dans l'his-

<sup>(1)</sup> Voir Chapitre VIII, Période de Dumas, § II, le système chimique in fine.

toire une importance qui ne le cédait en rien à la précédente (1). Avec les idées dualistiques qui régnaient à l'époque, toutes deux tendaient à la confirmation de base H<sup>2</sup>. D'ailleurs, H<sup>2</sup> était (Gerhardt nous l'enseigne lui-même) l'équivalent de l'hydrogène (2).

Les idées de Gerhardt étaient très justes. Est-il besoin de le dire, puisque ses formules sont celles mêmes universellement adoptées aujourd'hui? Mais comment les défendait-il?

Certainement, il donnait pour la Chimie organique la première application tout à fait saine et logique de la polybasicité, et, à la vérité, pour s'élever à la hauteur de Graham, il fallait ou bien considérer comme lui l'eau formée de HO, ou bien avoir l'audace d'envisager la possibilité de remplacer dans H<sup>2</sup>O un seul des deux atomes d'hydrogène. C'était tout au moins une violente réaction contre l'idée baroque des atomes doubles, qui avait fait à la science autant de mal que le dualisme de Berzélius lui-même.

Berzélius avait jeté en 1828 tous les oxydes dans le même moule HO. L'eau s'écartait des autres oxydes, mais la création des atomes doubles effaçait cette divergence : HO. Cette idée d'une même formule applicable à tous les oxydes existe encore chez Gerhardt. Sans établir aucune distinction, il propose de formuler tous les oxydes M²O. Sous prétexte d'organiser la Chimie organique, il désorganise la Chimie minérale, au moins celle de Dumas. Et, vraiment, cinquante ans après, alors que toutes les propositions de Gerhardt sont définitivement adoptées, la lecture attentive de ses Mémoires, si l'on a soin de les mettre dans leur cadre historique, produit en nous la conviction qu'ils ne pouvaient convaincre personne des chimistes ayant vécu l'éclosion des proportions chimiques.

A peine un an après le Mémoire que nous venons d'analyser,

<sup>(1)</sup> Que le lecteur veuille bien consulter, pour s'en assurer, le Traité de Chimie appliquée aux Arts, par exemple à l'article Acide acétique (t. V. 1835, p. 146). Dans l'édition correspondante de Berzélius (t. II, p. 114; Bruxelles, Dumont; 1833), on ne signale aucune méthode d'analyse de l'acide acétique, et pas même sa formule.

<sup>(2)</sup> On voit que la notion vague et inutile des atomes doubles avait, comme toutes celles de l'espèce, subi des avatars nombreux.

Gerhardt publiait son mémorable « Précis de Chimie organique » (1), où nous allons trouver la première expression des principes féconds de sa classification sériaire.

Dans les « Questions générales » figurant en tête du premier volume (²), l'auteur, en nous faisant valoir les idées exposées dans son Mémoire précédent, malmène assez vigoureusement les formules rationnelles, « produits éphémères d'une imagination trop féconde » (³), qu'il avait employée pourtant avec un grand sens dans son Mémoire de 1839. Il s'en explique plus modérément dans l'avant-propos de l'Ouvrage, écrit quelques mois après, à la date du 1<sup>er</sup> juillet 1844:

« Si, dans ce Livre, j'ai donné la préférence aux formules brutes, si j'ai adopté des types chimiques, c'était pour arriver plus facilement à des lois générales indépendantes de toute théorie sur la prédisposition des molécules. Si j'ai été sobre de formules rationnelles, ce n'est pas, assurément, que je voyais toute la chimie dans les rapports de composition entre le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène; mais il m'a semblé que ces rapports numériques étaient la seule chose positive sur laquelle tout le monde puisse s'entendre.

Oxalate d'hydrogène.

Oxalate acide.

Oxalate neutre.







Dira-t-on encore, après cela, que c'est Berzélius qui a inventé les symboles?

(3) Laurent lui écrit, en date du 4 juillet 1844 : « Dites que les arrangements de Berzélius, de Davy, etc., ne vous satisfont pas ; mais ne regrettez pas toute tentative qui a pour but de déterminer cet arrangement, puisque, malgré vous, il vous domine dans une foule de cas. » (Ch. Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. 343.)

<sup>(1)</sup> Paris, Fortin, Masson et Cie, 2 volumes: 1er vol., juillet 1844; 2e vol., juin 1845.

<sup>(2)</sup> N'est-elle pas curieuse, la manière dont Gerhardt figure ci-dessous l'acide oxalique et ses sels, remontant ainsi, sans le savoir peut-être, au père de la théorie atomique ?

» Ces rapports, considérés dans leur ensemble pour tous les corps organiques, n'avaient pas encore été l'objet des méditations des chimistes (1): je leur ai voué, dans ce Livre, une attention spéciale, et j'ai été assez heureux pour trouver, à cet égard, des faits extrêmement remarquables. En comparant entre eux les corps qui présentent quelque similitude sous le rapport de la composition et des propriétés chimiques, je suis parvenu à établir des séries homologues, et ces séries elles-mêmes m'ont conduit à des formules, à des lois générales. Enfin, celles-ci m'ont indiqué le moyen de classer les substances organiques en familles naturelles, et cela en les disposant d'après une espèce d'échelle de combustion. »

Les séries homologues et l'échelle de combustion, ces deux principes célèbres du jeu de cartes de Gerhardt, sont exprimées ici pour la première fois. C'est la trouvaille géniale de cet esprit admirablement synthétique, et l'on peut dire qu'une classification générale et définitive est dès lors esquissée sinon, fondée; nous aurons à y revenir.

Si maintenant nous abordons la deuxième partie du Précis, qui traite des caractères des composés organiques, le premier mot qui nous frappe est celui de fonctions chimiques. Le terme si heureusement choisi habille une notion qui n'est pas tout à fait neuve, mais à laquelle Gerhardt attribue à juste titre une importance fondamentale. C'est presque une création que la mise en vedette d'une notion sans laquelle la chimie organique d'aujourd'hui ne pourrait pas vivre.

Les fonctions admises par Gerhardt sont les suivantes :

Les sels (acides, émétiques, etc.); les anhydrides (acides dits anhydres); les amides; les alcaloïdes; les alcools; les éthers: les acétones; les hydrocarbures; les glycérides.

Nous savons comment interviennent les fonctions dans le jeu de cartes. On pourrait dire que les différentes fonctions convenablement classées constituent pour nous les degrés de l'échelle de combustion.

<sup>(1)</sup> Cela ne nous semble pas tout à fait exact; nous savons que Laurent nous a donné dans son Mémoire de 1836 une classification générale.

Mais méfions-nous d'une application trop exacte et trop rationnelle de ces excellents principes. Ce n'est pas parce qu'ils sont excellents que l'application qui en était faite à l'origine se trouve à l'abri de toute critique. Regardons l'œuvre de Gerhardt non pas telle qu'elle est devenue, non pas à l'état qu'elle devait atteindre pas sa seule fécondité, mais telle qu'elle a été à son éclosion. Est-il besoin de dire qu'elle souffrait de grandes imperfections?

Nous ne les relèverons pas, et choisirons au contraire l'exemple le plus significatif pour montrer quelle langue nouvelle et merveilleuse Gerhardt fait parler à la science.

« On appelle alcool toute substance organique non azotée et neutre, capable, dans certaines circonstances. d'abandonner les éléments d'un équivalent d'eau pour se convertir en un carbure d'hydrogène, et d'échanger H<sup>2</sup> contre O pour devenir un acide monobasique (1).

» L'alcool ordinaire est le type de cette classe.  $C^2H^6O = 2^{vol}$  de vapeur :

 $C^{2}H^{6}O = H^{2}O = C^{2}H^{3}$   $C^{2}H^{6}O = H^{2} + O = C^{2}H^{3}O^{2}$   $C^{2}H^{6}O = H^{2} = C^{2}H^{3}O^{2}$   $C^{2}H^{6}O = H^{2} = C^{2}H^{3}O$ 

» En fait d'alcools, on peut admettre aujourd'hui:

I re	famille	 méthol	CH+O	$CH^2 + H^2O$
$2^e$	))	 alcool	C2 H6 O	$2(\mathrm{CH}^2) + \mathrm{H}^2\mathrm{O}$
5 <sup>e</sup>	>>	 amylol	C5 H12 O	$5(\mathrm{CH^2}) + \mathrm{H^2O}$
$16^{\rm e}$	))	 éthal	C16 H31()	$16(CH^2) + H^2O$
24e	))	 cérosine	C24 H 50 O	$24(CH^2) + H^2()$ , »

## II. - Laurent et Gerhardt.

Vers la fin de 1844, Gerhardt avait fait la connaissance de Laurent. Il devait s'établir entre eux des solides liens d'amitié

<sup>(1)</sup> Voir au sujet de cette définition celle que donne M. Berthelot 15 ans plus tard et qui ne nous paraît pas sensiblement différente (Chimie organique, t. I, p. exxviii. Paris, Mallet, 1860; 2 vol.).

et une collaboration d'idées tellement intime qu'il n'en a pas existé de meilleur exemple dans l'histoire de la Chimie (¹). Ils se consultent journellement. Sont-ils séparés? Le but de leurs efforts constants est de se trouver réunis à Paris pour travailler ensemble. Pour l'atteindre, ils sacrifient des positions sûres, Laurent à Bordeaux, Gerhardt à Montpellier. Comment départager dès lors les œuvres des deux collaborateurs? Comment même continuer à inscrire leurs noms isolés sur les Mémoires qu'ils ont signés seuls, mais qu'ils ont travaillés et vécus ensemble?

L'un des premiers documents qui mérite d'attirer notre attention est extrait d'une lettre écrite par Laurent à son nouvel ami, le 12 février 1845 :

« Votre classification est mauvaise : poursuivez vos homologues et qu'ils servent à faire votre classification.... Tirerez-vous jamais quelque chose de notre classification? Non, rien, absolument rien, puisqu'il n'y a pas d'dée. Une classification doit offrir une série de rapports. Et je suis persuadé que, quel que soit le point de départ, on doit toujours arriver à des rapprochements intéressants, mais encore faut-il que ce point de départ soit une idée » (²).

Laurent voit dans les homologues l'idée des formules brutes qu'il nous a exposée dans son Mémoire de 1836. Il commet la faute de réprouver en fait le second élément de la classification de Gerhardt. Celui-ci va-t-il se laisser influencer? En tout cas il ne subira l'influence qu'un instant; nous verrons renaître dans quelques années, bien que pas encore sous leur forme définitive, les principes que Laurent n'a pas su apprécier.

Gerhardt aurait-il donc perdu momentanément quelque chose à ce jeu, comme Gay-Lussac avait perdu dans la collaboration de Thénard? Question délicate. Mais pour Laurent, au con-

<sup>(1)</sup> Gerhardt écrit à Cahours le 29 mai 1845 :

<sup>«</sup> Il faut connaître Laurent pour l'apprécier.... C'est le meilleur garçon du monde, un peu chatouilleux à l'endroit des questions de priorité.... Quelle fâmeuse tête et quel piocheur! » (Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. 344. Paris, Masson; 1900).

<sup>(2)</sup> Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. 344.

traire, il nous semble que la collaboration de son cadet a fouetté son talent et fait naître en lui des idées nouvelles où l'empreinte de Gerhardt nous paraît indéniable. Laissons-le nous les exposer dans son Mémoire de 1848 intitulé : « Recherches sur les combinaisons azotées » (1).

Gerhardt avait cherché à démontrer que, dans toute combinaison du carbone, le nombre des atomes d'hydrogène est divisible par 4. Laurent complète cette règle en l'adaptant aux matières azotées et formule la règle suivante : « Dans toute substance azotée, représentée par 4 volumes, la somme des atomes de l'hydrogène et de l'azote est toujours un multiple de 4. »

Mais il ajoute plus loin qu'une notation correspondant à 2 volumes est préférable, et alors : « Dans toute substance organique, la somme des atomes de l'hydrogène, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, des métaux et des corps halogènes doit être un nombre pair. »

Cette règle du nombre pair (2) s'est peu à peu effacée devant les

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, t. XVIII, 1846, p. 266.

<sup>(2)</sup> Au sujet de cette loi du nombre pair, voici ce que Laurent écrivait à Gerhardt en date du 12 février 1845 :

<sup>«</sup> Il est certain, il est évident, cela ne peut pas être autrement, toute substance organique renferme C<sup>4</sup> H<sup>4</sup> O<sup>2</sup> (ou ½). Mais, malheureux! pourquoi n'avez-vous pas pu être conséquent jusqu'au bout? Comment n'avez-vous pas vu que toutes les combinaisons azotées, arséniquées, phosphorées... devaient se représenter par C<sup>x</sup> (HAz)<sup>x</sup> O..., c'est-à-dire que toute substance organique qui renferme Az², Az<sup>6</sup>, ½, ¼, ½, ... doit avoir un nombre d'atomes d'hydrogène divisible seulement par 2 et non par 4, et que toute substance qui renfermera Az², Az¾, ½, ... doit aussi renfermer ou H² ou un multiple de H¾; exemple, ¼ volumes de cyanogène C<sup>8</sup>Az¾, ¼ volumes acide hydrogène C¾(H²Az²), l'acide cacodylique de Bunsen existe tel qu'il le dit: C<sup>8</sup> (H¹¼ As²) O¾, l'éthyle, le cacodyle, l'amide ne peuvent évidemment pas exister libres sous la forme C<sup>8</sup>H¹¹₀, C<sup>8</sup>H¹² Az², H¼Az², mais sous le double. En effet lorsqu'un métal M¾ agit sur un acide, H² est remplacé par M², dont C<sup>8</sup> H¹¹₀ doit représenter seulement 2 volumes. Voici la raison de tout cela (prenons 2 volumes et C = 75 comme vous) :

<sup>»</sup> Les végétaux se forment avec CO<sup>2</sup>, H<sup>2</sup>O et H<sup>3</sup>Az, donc toute substance organique non azotée doit renfermer H divisible par 2. L'ammoniaque en agissant sur elle ou s'y ajoute simplement, ou il s'en sépare de l'eau, il reste toujours un nombre pair d'hydrogène. » (Gerhardt, sa vie et son autore, p. 470.)

progrès modernes de la notation : nous avons des expressions plus vivantes pour dire la même chose. Cependant on ne peut en nier l'importance : elle ouvrait la voie à des conceptions fécondes au sujet du doublement des molécules dans certaines réactions ou de leur dédoublement. Laurent nous en donnera luimême un exemple dans le même Mémoire en ce qui concerne une réaction, d'ailleurs supposée de l'éthyle : nous en trouvons un autre plus exact dans l'interprétation des belles recherches de Frankland sur les radicaux « méthyle » et « éthyle » en 1850.

Mais ce qui nous étonne, si nous jetons les yeux sur le Mémoire de Laurent, c'est de voir dans quel dédale de formules vraies et fausses l'auteur avait à se mouvoir. Il y en a à peu près 500 dont beaucoup, tels les alcaloïdes, d'une complexité grande et d'une composition rien moins que certaine. La quinine, la cinchonine, la quinoléine, etc. doivent être réanalysées. Laurent a su mener à bien, dans des travaux ultérieurs, la tâche qu'il s'était imposée. Par malheur, il devait toucher au mellon sur lequel Liebig avait échafaudé toute une théorie de radicaux. Encore une fois, le chimiste de Giessen é<sub>l</sub> rouvait un échec retentissant sur le terrain de l'analyse. Le mellon ne s'en est jamais relevé (¹).

Mais revenons au Mémoire de Laurent. Outre la question du nombre pair, il en traite plusieurs dont la connexion n'est pas toujours facile à saisir, mais dont l'importance philosophique est considérable. Tâchons de les mentionner sans prétendre pénétrer à fond ce Mémoire dont on ne suit pas toujours avec aisance les déductions.

<sup>(1)</sup> Mais l'orgueil de Liebig ne pouvait supporter qu'on osât douter des résultats de ses recherches. Il fit paraître un odieux pamphlet où il dit notamment (d'après Grimaux, p. 35; Resue scient., t. XXIII, 1845, p. 422. N'est-ce pas une erreur puisque le Mémoire est de 1846?):

<sup>«</sup> Tourmenté par ce besoin incessant de domination et d'envie, M. Laurent a découvert en Gerhardt un homme dont les sentiments ressemblaient aux siers, et une monstrueuse alliance fut aussitôt conclue.... La conduite de M. Gerhardt a toujours fait sur moi, dans ces dernières années, l'effet d'un voleur de grand chemin qui, du fond de son repaire (les Comptes rendus sérieux et précis), attaque les voyageurs et les dépouille de leur propriété. Paré de ce qu'il leur a enlevé, leurs habits et leurs bijoux, il se promène hardiment dans les rues....»

« Que (1) cherchons-nous à représenter par nos formules? Évidemment le nombre d'atomes qui entrent dans la molécule d'un corps composé, relativement au nombre d'atomes qui entrent dans un autre corps composé, pris comme terme de comparaison. Ainsi, les chimistes ne savent pas si la molécule d'acide chlorhydrique renferme HCl, ou H2 Cl2, ou H1 Cl1; mais ils se croient en droit d'affirmer que si la molécule d'acide nitrique renferme H<sup>2</sup> N<sup>2</sup> O<sup>6</sup>, celle de l'acide chlorhydrique doit contenir H2Cl2, celle du cyanogène C2N2, celle de l'acide cyanhvdrique C<sup>2</sup> N<sup>2</sup> H<sup>2</sup>, celle du chlore Cl<sup>2</sup>, etc. Eh bien, nous soutenons que si les molécules des acides chlorhydrique et cyanhydrique sont H2 Cl2 et C2 N2 H2, celles du chlore et du cyanogène doivent être Cl<sup>4</sup> et C<sup>4</sup> N<sup>4</sup>. Voici nos preuves tirées de l'expérience. Nous disons qu'il n'existe ras une seule combinaison organique sur laquelle on ait pu faire une réaction, en employant Cl<sup>2</sup> ou Cl<sup>6</sup> ou Cl<sup>10</sup>; or, si la molécule du chlore était Cl<sup>2</sup>, pourquoi ne pourrait-elle donc jamais se combiner avec une substance organique?

» Voici quelques exemples qui prouvent que la molécule de chlore libre est bien réellement Cl<sup>3</sup>, mais qu'elle peut échanger la moitié de son chlore contre 2, ou 6, ou 10 atomes d'un autre corps, de sorte que la molécule du nouveau composé renferme toujours une somme d'atomes de chlore et d'hydrogène divisible par 4.

# » Allons du composé au simple :

	4 vol.		n 4 vol.		4 vol.		$n \not= vol.$
Naphtaline	$C^{20}H^{16}$	+-	Cli	=	C20 H16 CI3		
Naphtaline	C20 \16		Br	=	$ m C^{20}H^{14}Br^2$	+	$H^2Br^2$
Benzine	C12 H12		Cl12	=	$\mathrm{C}_{15}\mathrm{H}_{15}\mathrm{C}_{15}$		
Hydr. bicarboné.	C4 H8	-1 -	$C1^{*}$	=	C: H8 Cl*		
Hydr. bicarboné.	$\operatorname{Cr} \operatorname{Hs} \operatorname{CHr}$		Cli	=	C8 H2 CI6	-1	H2 Cl2
Hydr. bicarboné.	C# H8		Cl20	=	C4 H12		$4 H^2 Cl^2$
donc					H2 Cl2 H2 C2 N2		(] 2 H 2 (]2 H 2 N 2
HOHC.,	11.	-1-	41. 4.		11- (7-14-	2.1.00	11-11-14-

<sup>(1)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, t. XVIII, 1846, p. 266.

- "Ainsi, on est inévitablement conduit à admettre que si l'on sépare le chlore d'un chlorure Cl²M, deux atomes de chlore se réunissent à deux autres atomes pour constituer une molécule de chlore Cl²Cl², et que cette molécule appartient au même type que l'acide chlorhydrique Cl² H²; et quand même on adopterait la théorie des cyanures Cy² + H², on serait forcé, d'après cette même théorie, à considérer la molécule du cyanogène libre comme formée de Cy² + Cy², c'est-à-dire sans hypothèse de C¹N¹.
- » Le même raisonnement s'applique au cacodyle, et même il doit parfaitement convenir aux partisans de la théorie de ce radical; car nous avons :

» Il en serait de même de l'éthyle, s'il pouvait exister; alors on aurait:

$$C^8 H^{20} + Cl^4 = C^4 H^{10}, Cl^2 - Cl^2, C^4 H^{10}$$

» Ainsi, les molécules de l'hydrogène, des métaux, du cacodyle, du cyanogène, du chlore, se divisent en deux pour se combiner les unes avec les autres : c'est une véritable double décomposition ou substitution qui a lieu dans ces cas-là. Il n'y a pas, je le répète, un seul exemple authentique d'une combinaison organique qui se combine ou donne des réactions sous l'influence d'un nombre d'atomes de chlore, de brome, d'iode, qui ne soit pas divisible par 4 » (¹).

Parlant ensuite de l'équivalent d'un acide et traitant en passant de leur basicité, puis de l'équivalent en général, Laurent s'exprime comme suit :

« Si nous nous servons du volume comme terme de compa-

<sup>(1)</sup> Laurent a soin de motiver son choix dans une Note où il dit (p. 284):
« Je représente, comme M. Gerhardt, l'eau par H<sup>2</sup>O, et par conséquent

les oxydes par M<sup>2</sup>O, ou pour 4 volumes H<sup>1</sup>O<sup>2</sup> et M<sup>1</sup>O<sup>2</sup>. Dans ce paragraphe j'emploie 4 volumes; les molécules de l'hydrogène, du chlore, de l'argent sont donc H<sup>4</sup>, Cl<sup>4</sup>, Ag<sup>4</sup>. »

raison, nous arriverons à des résultats très intéressants, dont quelques-uns cependant seront rejetés, au premier abord, par la plupart des chimistes.

« Si, pour éviter les fractions, nous prenons deux volumes pour tous les corps simples ou composés, nous aurons le Tableau suivant :

Oxygène	$O_{5}$	= 2 vol.
Hydrogène	H 2	))
Eau	$\mathrm{H}^{2}\mathrm{O}$	))
Hydrates	$_{\rm HMO}$	))
Oxydes	M2 O	))
Acide chlorhydrique	ClH	))
Chlorures	ClM	))
Acide carbonique	$CO_2$	))
Carbonates	CO3 M	2 ))

d'après lequel nous voyons que les chlorures étant monobasiques les oxydes et les carbonates seraient des sels bibasiques.

» Les carbonates sont ou ne sont pas bibasiques indépendamment de toutes les idées que nous pouvons nous former sur les équivalents, les volumes ou les atomes. Or nous verrons tout à l'heure que la mesure des volumes nous a conduit à une conséquence juste, et que les carbonates possèdent tous les caractères des sels bibasiques.

Mais cette même mesure nous donne le Tableau suivant :

Acide chlorhydrique	ClH	= 2 vol
Chlorures	Cl M	))
Chlorhydrate d'ammoniaque	$Cl^{\frac{1}{2}}N^{\frac{1}{2}}H^{2}$	))

" Il est impossible de séparer le chlorure de potassium du chlorure d'ammonium; l'isomorphisme de ces deux sels ne nous permet pas de leur attribuer la constitution qui semble découler de la comparaison des volumes.

Nous serions encore conduit, par la considération des volumes, à séparer le soufre de l'oxygène, et par conséquent l'acide sulfhydrique de l'eau.

Si nous partons de la chaleur spécifique (ou) de l'isomorphisme, nous rencontrons encore, au milieu de rapprochements très intéressants, des anomalies qui ne nous permettent pas

de nous fier d'une manière absolue à l'une ou l'autre de ces mesures.

- » Sur quoi nous appuierons-nous donc pour découvrir la particule simple ou composée sur laquelle s'exercent les actions chimiques?
- Nous répondrions volontiers que nous croyons que le volume, la chaleur spécifique, l'isomorphisme, les séries de combinaisons doivent tous nous conduire au même résultat, à la même particule; mais que le dimorphisme et la division ou la condensation que les corps éprouvent en passant de l'état solide ou liquide à l'état gazeux peuvent quelquefois nous mettre en défaut lorsque nous voulons découvrir la particule d'un corps. Il doit y avoir une subordination dans les caractères des corps; nous mettrions au premier rang le volume; mais, comme en histoire naturelle, le caractère du premier ordre doit, dans quelques circonstances, céder le pas à un caractère de second ordre.

Insistons sur ce dernier alinéa pour faire remarquer que Laurent, énumérant les moyens que le chimiste possède pour déterminer la grandeur moléculaire, cite en première ligne le volume. C'est la constante qui, dans son esprit, devient le pivot du système nouveau. Puis, à côté de la chaleur spécifique et de l'isomorphisme, il cite » les séries de combinaisons ». Voilà une préoccupation tout à fait nouvelle, et Laurent aurait dû la citer avant les deux précédentes. Lorsque Gerhardt a jeté les bases de sa réforme, a-t-il consulté la chaleur spécifique et l'isomorphisme? On lui reprochera plus tard de n'en avoir pas tenu compte. Mais, avec Laurent et surtout avec Gerhardt, les équations chimiques ont pris une place prépondérante dans les Mémoires et dans les Traités; on formule les réactions et l'on compare les formules. N'est-ce pas la classification la plus instructive et la plus naturelle?

En un autre point de son Mémoire. Laurent revient sur la question de la basicité. « Il s'agit, en définitive, nous dit-il, de prouver que l'acide nitrique est monobasique, tandis que l'acide sulfurique est bibasique (¹). » Si la cause eût gagné à être

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 276.

exposée d'une manière plus méthodique, au moins l'auteur nous donne-t-il un ensemble imposant de faits en faveur de la bibasicité de l'acide sulfurique et de quelques autres acides (1).

Il propose une curieuse classification des corps simples :

Monasides.	Dyodides.			
O . Ca Si	Н	Н	N	
S	métaux	CI	Ph	
Se.		$\operatorname{Br}$	As	
Te		I	Во	
		Fl		

« Les colonnes verticales renferment les corps qui sont les équivalents les uns des autres. Chacune de ces colonnes verticales à corps équivalents ou métaleptiques pourrait se sousdiviser en groupes isomorphes, etc.

D'après ma proposition, les composés organiques peuvent renfermer des nombres quelconques d'atomes de tous les corps simples, pourvu seulement que la somme des dyodides soit paire.

Enfin Laurent propose de prendre, pour tous les corps simples et composés, comme volume normal de vapeur, 2 volumes :

« Si, au lieu de prendre 1 volume pour quelques corps, 2 volumes pour d'autres et 4 volumes pour d'autres, comme on le fait ordinairement; ou bien si au lieu de prendre, comme M. Gerhardt, 1 volume pour les corps simples et 2 volumes pour les corps composés, nous représentons tous les corps, tant simples que composés, par 1 volume, nous aurons une notation beaucoup plus régulière, et qui, combinée avec l'idée précédente, nous permettra de représenter la formule de tous les corps sans employer les nombres fractionnaires.

Nous admettrons que chaque molécule de corps simples est au moins divisible en deux parties que nous pourrions nommer atomes; ces molécules ne peuvent se diviser que dans le

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 276.

cas de la combinaison. On a alors :

	1 mol.			
Oxygène	()2	200	= 1	vol.
Hydrogène	H 2	12,5		))
Eau	$H \oplus$	112,5		11
Acide chlorhydrique	H CI	227,0		3)

» C'est-à-dire que chaque lettre O, H. Cl représente un demivolume, ou demi-molécule, ou 1 atome. La formule de tous les corps nous indique immédiatement la condensation. Quant aux très rares composés anormaux que l'on rencontre, il faudrait les représenter ainsi

Chlorhydrate d'ammoniaque  $\frac{\text{Cl}\,H^4\,N}{2}$ 

voulant indiquer par là que la molécule est CHI'N, mais que, sous l'influence de la chaleur, elle s'est divisée en deux en passant à l'état gazeux.

- » En tout cas, on voit que je ne change pas la notation de M. Gerhardt.
- » L'atome de M. Gerhardt représente la plus petite quantité d'un corps simple qui puisse exister dans une combinaison.
- » Ma molécule représenterait la plus petite quantité d'un corps simple qu'il faut employer pour opérer une combinaison, quantité qui est divisible en deux par l'acte même de la combinaison. Ainsi, Cl peut entrer dans une combinaison; mais, pour faire celle-ci, il faut employer Cl<sup>2</sup>.
- » J'admets done, avec M. Ampère, la double décomposition du chlore par l'hydrogène, la divisibilité des atomes: j'admets même, pour les hybrides, une divisibilité à laquelle je n'assigne pas de limites.
- » De mes propositions on peut tirer une assez singulière conséquence. M. Gerhardt a fait remarquer qu'il est impossible que les acides azotique et chloracétique renferment de l'eau, puisque les formules de ces trois corps sont

 $N \, H \, O^3 = C^2 \, H \, Cl^3 \, O^2 = H^2 \, O$ 

on ne serait pas plus avancé si l'on prenait les formules ordi-

naires

 $V^2 O^5 + H^2 O$  et  $C^* H^2 O^6 O^3 + H^2 O$ ,

car il faudrait alors représenter l'eau par H 1 O2 (1).

Mais cette dernière question sera résolue par Williamson d'abord, puis par Gerhardt dans son Mémoire célèbre sur les anhydrides (1852) que nous examinerons en son temps.

Gerhardt avait découvert (²) l'oxanilide, la formanilide, la benzanilide. Ces dérivés confirmaient la loi des résidus. Mais le résidu de l'aniline ne pouvait-il pas prétendre au titre de résidu? L'anilide est-elle autre chose qu'un sel de l'ammoniaque substituée?

Un second Mémoire (3), en collaboration avec Laurent, donne un important Tableau de toute une série d'anilides que les auteurs mettent en parallèle avec les amides et les éthers. On doit jeter les veux sur ce Tableau pour se rendre compte en quelle voie féconde marchaient les auteurs, et combien excellent était le classement qu'ils adoptaient pour des faits trop isolés jusque-là. Mais ce qui nous paraît plus instructif encore, ce sont les vues que les auteurs émettent à propos de la comparaison entre les anilides et les sels ammoniacaux. La substitution prenait dans la science une ampleur insoupconnée. Enfin, au sujet de la déshydratation des sels de l'ammoniaque, ils posent d'une manière définitive les relations qui existent entre un sel ammoniacal, l'amide et le nitryle qui lui correspondent. Mais nous sommes en 1848, Kolbe et Frankland ont déjà donné sur ce sujet des indications expérimentales sur lesquelles nous reviendrons dans le Chapitre suivant.

## III. - L'œuvre collective.

Pour émettre un jugement sur Laurent et Gerhardt, s'il suffisait, tout en effaçant de leurs œuvres les imperfections,

<sup>(</sup>¹) Laurent ajoute que, dans l'acide azotique, l'hydrogène n'est pas combiné avec l'oxygène, mais avec l'azote.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, 4. XIV, 1845, p. 117.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phy ., 3º série, t. XXIV, 1848, p. 163.

d'y recueillir les idées qui, après avoir été longtemps méconnues, ont fini par être adoptées et sont encore restées nôtres, on ferait de ces deux grands chimistes deux figures qui dépasseraient toutes celles qui ont paru sur la scène de la Science entre l'époque de Dalton et celle de H. Sainte-Claire Deville.

Mais, dans l'histoire de la Science, un homme ne vaut pas tant par l'énoncé de ses propositions que par la manière dont il les démontre et les coordonne. C'est surtout vrai en Chimie, science expérimentale.

S'il fallait tirer une conclusion rigoureuse des écrits de certains auteurs, élèves animés d'une reconnaissance qui les honore, mais historiens plus tentés de faire des éloges que de l'histoire, les contemporains de Laurent et Gerhardt auraient été dépourvus de tout bon sens scientifique.

L'attitude de ces élèves de Gerhardt, de ceux que nous appellerons ¡ lus loin les ¡ rofesseurs de 1860, est pleine d'embûches pour la logique. En effet, si nous admettons que l'œuvre des deux réformateurs était d'ores et déjà fondée en 1848, nous sommes amenés à laisser dans l'ombre les expérimentateurs qui ont, entre 1848 et 1860, apporté à leur œuvre, par des voies indépendantes, un appui que nous avons des raisons de juger indispensable.

Nous nous sommes efforcé de donner, dans ce Chapitre, les projets de Laurent et Gerhardt tels qu'ils les ont eux-mèmes formulés. Les extraits que nous avons puisés dans leurs Mémoires ne sont de nature, croyons-nous, ni à en atténuer les points faibles, ni à leur donner une concision factice. Le lecteur sera à même de porter un jugement sur ces documents.

Se mettant dans l'état d'esprit d'un chimiste de 1848, il pourrait se demander quel parti il aurait pris lui-même en présence des réformes proposées.

Nous n'avons pas eu besoin de nous poser cette question devant les œuvres de la jeunesse de Laurent, lorsque, travaillant les dérivés de la naphtaline, il faisait sortir de ce sujet confus la théorie de la substitution. Elle avait fait son chemin; si les étrangers avaient été réfractaires, on a assez de motifs de le leur reprocher. Et, bien que la rapidité de sa foriune soit

due en grande partie à Dumas, qui lui avait trouvé un exemple de géniale simplicité, il nous paraît incontestable que là était l'œuvre grande et puissante de Laurent.

Où est celle de Gerhardt? Certainement son Mémoire de 1843 est rempli d'idées excellentes, contient des propositions qui sont devenues fondamentales pour notre système; mais quelle force n'eût-il pas donné à son œuvre s'il avait pris le temps de la mûrir un peu? N'est-on pas défavorablement impressionné lorsque, dans la seconde partie du même Mémoire, on le voit changer d'avis sur une proposition d'importance primordiale? Cela n'est-il pas de nature à diminuer la valeur de ces rapprochements d'où doit sortir la loi des séries homologues, à déprécier la manière si neuve dont l'auteur juge les formules de l'acétone et de l'éther et applique le premier d'une façon tout à fait saine à la Chimie organique la notion de la polybasicité?

On dira qu'on aurait dû reprendre les bonnes idées, les établir, les développer et les mûrir. Mais si quelqu'un en avait été capable en 1843, l'histoire ne parlerait guère de Gerhardt. Ce maître n'a même pas été Laurent. A passer par son cerveau, les idées du cadet ont certainement beaucoup gagné, mais étaient-elles devenues assez claires pour forcer l'adhésion des maîtres de l'opinion, formés à d'autres principes et imbus d'anciens préjugés?

Le Mémoire sur les combinaisons azotées, premier fruit de la collaboration de Laurent et Gerhardt, manque d'unité. L'idée de regarder comme des doubles décompositions toutes les réactions, même celles entre éléments, venait à point; c'était une très belle application et un heureux développement de l'idée d'Ampère. Mais c'était un travail de bureau, et les écrits de ce genre, quel que puisse être leur mérite, ont rarement provoqué de nouveaux courants dans le monde des chimistes. Les idées nouvelles ne prennent généralement autorité qu'appuyées par des faits nouveaux.

Gerhardt, aussi bien que le Laurent de seconde manière, sont des hommes d'idées plutôt que d'expérimentation. Le cadei surtoui ; il est tout d'une pièce. Dès ses premiers Mémoires, à peine pourvu de documentation expérimentale, il arrive avec des idées toutes faites; il lui a suffi d'un coup d'œil pour tirer de la chimie de son temps de grandes vérités. Il a le génie de la classification; ne lui demandez pas celui de la recherche; cette patience à attendre les résultats de l'expérience, cette soumission du chercheur, cet oubli de soi ne sont pas faits pour lui. Il est trop pressé, il voit trop grand.

Venu à Paris en 1838 sans ressources, il sort de toutes les difficultés matérielles, vivant de sa plume, faisant des comptes rendus de chimie, et donnant des leçons. Au milieu de tout cela, il trouve moyen de conquérir ses grades universitaires. Reçu docteur le 8 avril 1841, il est nommé huit jours après chargé de cours à Montpellier, grâce à l'appui de Dumas.

Pour tout autre que lui c'eût été le commencement d'une vie paisible de laboratoire; Deville et Pasteur, dans des universités de province, vers la même époque, n'en eurent point d'autre. Gerhardt est à peine arrivé à son poste qu'il s'en montre tout à fait dégoûté. Il veut Paris. C'est trois ans après qu'il fait la connaissance de Laurent.

Jusque-là, la direction de celui-ci avait été assez différente. La jeunesse de Gerhardt eût représenté l'abondance à côté de l'âpreté du sort de Laurent (¹). Mais, malgré les plus lourds sacrifices imposés à ses parents, son éducation est plus complète et tout à fait française; son talent est aussi plus souple et l'expérience joue dans ses premières œuvres une part importante.

Ayant obtenu en 1830 le diplôme d'ingénieur des Mines, il devenait en 1831 répétiteur de Dumas à l'École centrale. Des difficultés avec ce dernier le contraignirent à donner sa démission. En 1833, il est attaché à la manufacture de Sèvres, puis en 1835 à une fabrique de porcelaine à Eich, dans le grandduché de Luxembourg. C'est là qu'il connut la fille d'un conseiller à la cour de justice qui devait devenir « la compagne dévouée qui fut la seule joie de sa vie (²) ». Ayant subi son

<sup>(1)</sup> E. GRIMAUX, Auguste Laurent (Revue scientifique, t. II, 1896, p. 161 et 203); Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. 68. Paris, Masson; 1900.

<sup>(2)</sup> Revue scientifique, Ibid., p. 162.

épreuve de Doctorat en 1837, il fut appelé en 1838 à la chaire de Bordeaux et obtint sa main.

Nous savons avec quelle énergie Dumas avait désavoué en 1838 les idées de Laurent, que ses propres expériences devaient établir d'une manière définitive moins de deux ans après. S'il a existé des dissentiments entre ces deux grands savants, auxquels nous devons une égale reconnaissance, leurs mérites restent heureusement bien distincts; nous croyons les avoir délimités nettement. Ce n'est pas d'ailleurs parce que deux caractères sont incompatibles, que l'un est bon et l'autre mauvais. On a reproché à Dumas (1) de ne pas avoir reconnu assez explicitement la valeur de Laurent, alors que, en 1840, il devait adopté ses idées. Nous ne voyons là qu'une nuance; Dumas (2) a omis l'éloge d'un homme dont il se croyait avoir à se plaindre; l'histoire n'a pas été trompée.

Quoi qu'il en soit, le pauvre Laurent sortit fort aigri de la lutte qu'il soutint contre le puissant Dumas. C'est peu après qu'il fit la connaissance de Gerhardt dont l'amitié, si utile à la science, fut peut-ètre de nature à aviver en lui le souvenir des traverses qu'il avait rencontrées et des revers qu'il avait subis.

Dès ce moment, une même passion les absorbe tous les deux : arriver, et arriver à Paris, ensemble, pour renverser ensemble les vieilles doctrines. Ces vieilles doctrines sont d'ailleurs défendues par quelques arrivés qui détiennent à eux seuls toutes les bonnes places.

<sup>(1)</sup> E. Grimaux, Auguste Louvent (Revue scientifique, t. 11, 1896, p. 168). L'auteur dit : « Ces deux citations prouvent que Dumas fut injuste envers Laurent. » Or il nous semble que la première des deux citations visées qui est de Dumas lui-même, met bien les choses au point. Grimaux mêle ici deux questions : les types, théorie passagère, et la substitution.

<sup>(2)</sup> E. Grimaux dans l'article que nous venons de citer, ainsi que E. Grimaux et Ch. Gerhardt fils dans Ch. Gerhardt, sa vie et son œuore (Paris, 1900) mettent dans un jour peu favorable la figure de Dumas. Cela tient à ce qu'ils font créance aux sentiments que Laurent et Gerhardt ont manifestés à cet égard dans leur correspondance. Il est malheureusement assez naturel que les deux jeunes chimistes, qui étaient payés pour avoir des idées égalitaires, se soient fait des confidences sur Dumas. Ne cachons absolument rien de l'histoire, mais n'ajoutons toi qu'aux taits établis s'ar des documents impartiaux.

En 1845, Laurent obtient un congé sans traitement: il vient à Paris; nommé suppléant à la Sorbonne, il ne peut s'y maintenir plus d'un an; il demande une prolongation de congé; elle lui est refusée; il donne sa démission (1847). En 1848, il est nommé essayeur à la Monnaie. En 1850, la chaire du Collège de France est vacante; la candidature de Laurent présentée par cette institution, grâce à l'influence de Biot, échoue à l'Institut. Balard (1) qui « est en possession de deux grands laboratoires où il aurait pu exécuter tous les travaux que son zèle lui aurait suggérés (2) » se trouve préféré à Laurent « dont les travaux ont été effectués par ses seuls efforts personnels au prix de plus rudes sacrifices (3) ».

Miné par toutes les privations, abreuvé d'amertumes, Laurent mourait à Paris le 23 avril 1853 à l'âge de 44 ans. Dans l'introduction de sa « Méthode de Chimie » à laquelle « il avait travaillé jusque dans les bras de la mort (¹) », le malheureux savant signale encore qu'il se voit « privé depuis plusieurs années d'un laboratoire qui lui permit de poursuivre ses recherches (⁵) ». « Il usa sa vie dans un labeur constant à la recherche désintéressée de la vérité, en proie aux critiques malveillantes des uns, aux attaques grossières des autres (⁶). Il

<sup>(1) «</sup> Qui a été découvert par le brome », disait-on à cette époque.

<sup>(2)</sup> Lettre de Biot aux membres de la Section de Chimie de l'Académie des Sciences (voir Gerhardt, sa vie et son œuvre, Paris, 1900, p. 588). Il dit notamment : « J'ai eu avec M. Laurent des communications fréquentes et intimes qui me l'ont lait complètement apprécier. Je l'ai vu bon et aimant, dans son modeste intérieur. J'ai souvent engagé des discussions très vives avec lui sur les points auxquels il tenait le plus; elles ont mis à mes yeux dans une vive lumière son dévouement passionné pour la science et l'empressement, l'entière sincérité avec lesquels il acceptait une contradiction qu'il savait être bienveillante, »

<sup>(3)</sup> *Ibid*.

<sup>(\*)</sup> A. LAUBENT, Méthode de Chimie, Paris, Mallet, 1857. Préface de Biot, p. v.

<sup>(3)</sup> Ibid, p. xi.

<sup>(6)</sup> Laurent écrivait à Liebig en février 1846 (Revue de Quesneville, 2º série, t. VIII, p. 300):

<sup>«</sup> J'ai toujours rencontré votre haine sur ma route. Il y a huit ans je demandais une place de préparateur : « Vos travaux sur la naphtaline sont

ne connut ni la fortune, ni les honneurs, ni même la joie de voir poindre enfin le triomphe des doctrines pour lesquelles il avait lutté sans relâche (1). »

Lors de la révolution de 18 \( \) 8, Laurent écrit à son ami de venir le rejoindre à Paris pour créer un mouvement contre le cumul. Gerhardt ne se le fait pas dire deux fois; arrivé dans la capitale, il obtint un congé à demi-traitement; à l'expiration de celui-ci, on lui refuse prolongation; il donne sa démission (avril 1851). Il fonde une école de chimie. En 1855, il est nommé (2) titulaire de deux chaires de chimie à Strasbourg; en avril 1856, il est élu correspondant de l'Institut. La fortune commençait enfin à lui sourire, lorsqu'il succombe à une crise de péritonite le 19 août 1856, à l'âge de 40 ans.

Nous aurons à étudier plus loin la théorie des types de Gerhardt en même temps que son travail sur les acides anhydres. Contentons-nous de constater ici que les deux amis réunis à Paris n'ont rien produit de particulièrement saillant comme travail expérimental. Ils ont été réunis surtout pour discuter et travailler à la diffusion de leurs idées.

Leur vraie œuvre de collaboration était le Mémoire de Laurent « Sur les combinaisons azotées » de 1846; après cela ils ont fait surtout de l'apostolat. Le Mémoire de Gerhardt

<sup>«</sup> mauvais, me répondit-on, car M. Liebig l'a dit.» Aujoura'hui je donne quelques leçons pour soutenir ma famille, j'abuse de l'obligeance d'une personne qui veut bien mettre son laboratoire à ma disposition, afin que je puisse réfuter vos erreurs. Qui donc voudrait me prêter son appui, quand vous me représentez comme un faussaire, comme l'associé d'un voleur de grand chemin? Comment! e'est vous qui, couvert d'honneurs, gorgé de richesses, c'est vous, dis-je, qui vous abaissez pour la troisième fois à jouer envers moi le rôle d'un vil calonniateur; c'est encore vous, nouveau baron, qui, pour vous venger de ce que votre ancien ami M. Gerhardt n'a pas été de votre avis sur quelques points de science, ne craignez pas de lui jeter à la face ce mot infime de voleur de grand chemin! »

<sup>(1)</sup> Reque scientifique, 1896, Part. 11, p. 161.

<sup>(2)</sup> Les auteurs de Ch. Gerhardt, sa vie et son œuvre (Paris, 1900) attribuent à Dumas (p. 256 à 260) des intentions malveillantes. Pour nous, nous retenons seulement que c'est lui qui, le premier et spontanément, sit à son ancien élève une proposition inespérée.

sur les anhydrides ne devait être que le résultat de la fusion de ses idées avec les résultats expérimentaux de Williamson. Et, comme pour bien déterminer le caractère de son œuvre, Gerhardt terminait sa carrière par la publication de son célèbre Traité de Chimie organique en quatre gros volumes. Peu de chimistes avaient fait autant de Traités que lui, mais il convient d'ajouter que chacune de ses œuvres en ce genre se recommandait par son originalité.

Laurent et Cerhardt ne se sont pas contentés de faire de la propagande pour leurs théories chimiques. Défendant l'un et l'autre, avec la même ardeur, des idées politiques que l'on dit avancées, ils n'ont pas connu un seul instant les turpitudes de l'opportunisme; ils ont au contraire réagi en toutes circonstances contre l'oligarchie scientifique avec une vigueur et un désintéressement qui n'est pas un de leurs moindres titres devant l'histoire. Les sentiments égalitaires étaient si naturels qu'ils les ont mis en pratique entre eux spontanément et malgré la différence d'âge, dès leurs premières relations. Le cadet admire l'aîné; l'aîné a confiance dans la puissante organisation du cadet. Et tous deux reçoivent les critiques l'un de l'autre avec la même aisance qu'ils apportent à se les décerner. Pourquoi pas? Tous les chimistes, les jeunes et les vieux, ne sont-ils pas égaux dans la république des sciences? Et faut-il mettre des gants pour discuter les idées de tel ou tel parce qu'il prétend régenter la chimie de Stockholm, de Giessen ou de Paris?

Mais les arrivistes madrés, s'ils ont cru devoir faire parfois l'éloge de cette méthode, ont toujours évité avec soin de la mettre en pratique. L'exemple des infortunes de Laurent et Gerhardt suffirait à les justifier aux yeux de ceux qui placent les satisfactions de l'existence et de l'amour-propre au-dessus de l'héroïsme.

# CHAPITRE XI.

## WILLIAMSON, KOLBE ET FRANKLAND.

Trois hommes allaient, par leurs recherches expérimentales, faire entrer les projets de Laurent et Gerhardt dans la voie de la réalisation. C'est en première ligne Williamson par ses travaux sur la constitution de l'éther, œuvre admirable qui nous reposera des discussions de classification et de formules; ce sont ensuite Kolbe et Frankland par des travaux non moins importants qui devaient amener la Chimie à la synthèse des acides gras et à la constitution des hydrocarbures.

Ces découvertes mémorables ont vu le jour entre 1845 et 1850. Elles peuvent, si l'on n'est pas trop exigeant sur les dates, servir de lien històrique entre les recherches doctrinales de Laurent et Gerhardt et la théorie des types de Gerhardt que nous traiterons dans le Chapitre suivant.

## I. - Kolbe et Frankland.

Au moment même où Laurent et Gerhardt étendaient, par leur théorie des résidus et par leurs règles de classification, le champ de la substitution, et en faisaient l'un des principes les plus vivants de la Chimie, un jeune chimiste jetait sur l'école dualiste à son agonie un éclat inattendu.

Tout comme son ancêtre Stahl, hanté par le rève de la transmutation, avait créé la théorie du phlogistique, Kolbe allait, avec la docilité proverbiale des étudiants de sa race, adopter la conception de ses maîtres; mais, l'amenant sur le terrain de la recherche, il ne devait pas tarder à faire voir que le travail expérimental peut souvent tirer de théories défectueuses des résultats positifs.

A cette époque, la théorie unitaire suivait bien dans quelques

cas les enseignements de la pratique, en scindant les formules de quelques dérivés tels que les amines et autres; mais c'était là plutôt une exception; en général, on tendait à l'unification des formules ou tout au moins de certaines formules.

Tout autre était la tendance du dualisme. Nous n'avons pas oublié les formules scindées, au nom de l'électrolyse, d'une manière tout aussi bizarre qu'arbitraire.

Or, si la théorie unitaire voulait arriver à dévoiler la constitution des molécules, elle devait bien envisager la possibilité de les scinder. Et il se fait qu'une de ces scissions, adoptée d'une manière injustifiable par l'école dualiste, devait conduire Kolbe, bon expérimentateur, à une conception tout à fait exacte de la structure moléculaire des acides gras.

Né en Allemagne en 1818, il était devenu en 1838 élève de Wæhler, puis en 1842 assistant de Bunsen; c'est là qu'il fit ses premiers travaux.

En 1843, il décrivait (1) l'action du chlore sur le sulfure de carbone; il arrivait ainsi au tétrachlorure de carbone. Dans un second Mémoire (2), deux ans plus tard, il en fait ressortir, avec une grande pénétration, le caractère essentiellement nouveau. Voici comment il débute :

« Ce Mémoire s'occupe d'expériences sur une série de corps provenant de la décomposition du sulfure de carbone par le chlore. Ceux-ci, unis les uns aux autres par des liens certains de formation, constituent une chaîne continue dont les chaînons partent des corps inorganiques les plus simples et arrivent au moyen d'une rapide transformation à des composés que nous regardons comme appartenant exclusivement à la Chimie organique. Comme dans quelques autres exemples isolés, il est donc impossible de tracer ici une frontière entre les composés organiques et inorganiques. »

En faisant agir le chlore humide sur le sulfure de carbone, Berzélius et Marcet (3) avaient obtenu notre CCl3.SO<sup>2</sup> C que

<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. XLV, 1843, p. 41.

<sup>(2)</sup> Ibid., t. LIV, 1845, p. 145.

<sup>(3)</sup> Gilbert's ann., t. XLVIII, p. 161.

Kolbe formule C Gl<sup>2</sup>. SO<sup>2</sup>. Le traitement par la potasse donne le sel de l'acide, que nous regardons comme C Cl<sup>3</sup>.SO<sup>2</sup>.OH + H<sup>2</sup> O, et que Kolbe représente par  $HO + C^2$  Gl<sup>3</sup> S<sup>2</sup> O<sup>3</sup>.

L'auteur étudie aussi « le produit connu sous le nom d'acide chloracétique »; c'est l'acide chlorocarbonoxalique  $HO + G^2Cl^3C^2O^3$ . Il établit entre lui et le précédent un rapprochement expérimental tout à fait intéressant, en appliquant au premier la méthode de réduction de Melsens par l'amalgame de potassium. Kolbe regarde ces deux acides comme copulés; nous avons en réalité cessé de considérer à proprement parler comme tel l'acide chloracétique. Il nous paraît cependant incontestable que la conception dualistique, rajeunie par lui, se rapprochait singulièrement de notre compréhension moderne, nous permettant d'envisager l'acide acétique comme acide méthylformique (¹).

Une autre découverte, décrite dans le même Mémoire, allait établir un lien entre les recherches précédentes et la synthèse des nitriles, dont Kolbe et Frankland devaient bientôt enrichir la science. Il s'agit de l'oxydation de l'éthylène tétrachloré. Celui-ci, obtenu par l'action de la chaleur sur le méthane tétrachloré, est un véritable produit de synthèse. Kolbe signale que, mis en présence d'eau et d'une atmosphère de chlore au soleil, il donne de l'acide chloracétique (²). C'est virtuellement la synthèse de l'acide acétique; l'importance du fait ne peut échapper à personne, et l'auteur ne manque pas d'y insister (³).

Ne terminons pas l'étude de ce Mémoire sans signaler que, tout en étant fidèle aux idées dualistiques, Kolbe ne rejette pas pour cela la notion de la substitution. « Certains composés organiques peuvent voir leur hydrogène remplacé par du chlore

CCF ≠ O - CCF COCL

C'est la première mention, croyons-nous, d'une réaction qui a été étudiée notamment par Demole (Ber. d. d. chem. Ges., année 1878).

<sup>(1)</sup> En réalité, l'oxygène et l'eau seuls interviennent :

<sup>(2)</sup> Ann. der Chem., t. LIV, 1865, p. 186.

<sup>(4)</sup> Kolbe appellera en 1855 (Handwörterbuch der Chemie, t. VI, p. 802) l'acide acétique, acide méthylcarbonique.

sans que leur caractère général les trouve modifiés (1). » Mais, dit-il, avant de faire de cela une loi générale aux dépens des théories régnantes, il importe d'examiner à fond les quelques cas isolés qui ont été mis en avant, et de voir de tous les côtés s'il n'est pas possible de les considérer autrement.

Bunsen avait procuré à son assistant une place à Londres dans le laboratoire de Playfair. Il s'y lia d'amitié avec un jeune savant E. Frankland (2) et, dans la patrie de Davy et de Cavendish, il entreprit des recherches également importantes sur l'électrolyse des acides gras et la relation qui existe entre eux et les paraffines. Ce dernier sujet devait cependant être traité plus spécialement par Frankland qui, après avoir commencé ses recherches dans son pays, était allé compléter son éducation dans le laboratoire de Bunsen à Marbourg où il présentait une Thèse de doctorat en 1849.

Le premier Mémoire dû à la collaboration de Kolbe et de Frankland fut lu devant la Chemical Society en avril 1847. Une seconde édition complétée parut dans les *Annales de Liebig* l'année suivante (3).

L'idée directrice est la conception de Berzélius regardant l'acide acétique comme de l'acide oxalique copulé de méthyle. Remarquons en passant que si nous considérons, non pas les

<sup>(1)</sup> Ann. der Chem. u. Pharm., t. LIV, 1845, p. 187.

<sup>(2)</sup> Biographie (Ber. d. d. chem. Ges., 1900). Sir Edward Frankland, né le 18 janvier 1825 à Churchtown, près de Lancaster, mort pendant un voyage en Norwège le 9 août 1899.

Il était nommé professeur à « Orwens College » de Manchester en 1851. Sept ans après à l'école de « St. Barthelemews Hospital » de Londres. En 1863, succède à Faraday à la Royal Institution », et en 1865 à A.-W. Hofmann au « Royal College of Chemistry ».

Ses recherches sur les radicaux organiques, dont nous aurons à souligner l'importance, amenaient les premières considérations sur la valence (1852) et les travaux si remarquables sur les composés organo-zinciques. On doit aussi à Frankland (principalement en collaboration avec Duppa) des applications intéressantes de ces derniers réactifs. A partir de 1868, époque à laquelle il fut appelé à sièger à la Commission des eaux fluviales de l'Angleterre, il ne s'occupa plus guère que des questions d'eaux alimentaires et d'épuration d'eaux d'égouts.

<sup>(3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. LXV, 1848, p. 288.

formules que les dualistes donnaient à l'époque et qui ont perdu toute signification pour nous, mais les mots par lesquels ces mêmes savants traduisaient leur pensée, le point de départ de Kolbe et Frankland devait les amener à des rapprochements instructifs. En effet, la fonction acide — CO<sup>2</sup> H, que nous supposons exister dans l'acide acétique, n'est pas autre chose que la moitié de la molécule de l'acide oxalique. Mais hâtons-nous d'ajouter que ce rapprochement est purement de forme; au fond, personne ne songe plus aujourd'hui à regarder l'acide acétique comme un dérivé de substitution ou de copulation de l'acide oxalique. Partant d'une idée indéfendable, les auteurs sont arrivés mieux et plus vite que d'autres à fixer, pour toujours semble-t-il, la fonction acide; et l'on pourra dire plus tard que celle-ci n'est pas de l'acide oxalique, comme ils le supposaient, mais un résidu de l'acide oxalique.

Voici comment ils représentent les premiers termes de notre série des acides gras (1):

Acid	e formique	$\frac{H}{H}O + \frac{H}{H} \cdot C^2 O^3$
))	acétique	$HO + C^2H^3$ , $C^2O^3$
))	métacétique (propionique)	$\frac{H}{H}() + C^{\frac{1}{2}}\frac{H}{H}^{6} \cdot C^{\frac{3}{2}}O^{3}$
))	butyrique	$\frac{H}{4a}O + C^6 \frac{H}{4a}$ , $C^2 O^3$
	valérianique	$HO + C^8 H^9 \cdot C^2 O^3$
		$\frac{\Pi}{24}O + C^{10}\frac{\Pi}{24}14 \cdot C^{2}O^{3}$ .

Ainsi formulés, les acides deviennent des dérivés des radicaux alcooliques. Kolbe et Frankland posent les deux problèmes de la transformation de chacun de ces acides en un dérivé plus simple du même radical, et de la transformation d'un dérivé alcoolique simple en l'acide correspondant (2). C'est la première fois, croyons-nous, que l'on rencontre dans un Mémoire de Chimie organique la méthode analytique et la méthode synthétique se prêtant ainsi un mutuel appui.

On trouvait bien dans l'histoire de l'acide cyanhydrique des arguments en faveur de ce rapprochement. Les expériences de Dœbereiner avaient montré que le formiate d'ammoniaque

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 289.

<sup>2:</sup> Ibid., p. 289.

donne par la chaleur de l'acide cyanhydrique. On savait aussi que l'acide cyanhydrique donne de l'acide formique par traitement alcalin. Il eût été difficile cependant de tirer de ces réactions, souvent complexes, des conclusions certaines. L'exemple de l'acide benzoïque, étudié par Fehling, était plus instructif; il avait obtenu le nitrile par déshydratation du benzoate d'ammoniaque, et, partant du nitrile, il était revenu à l'acide benzoïque. Kais Fehling (1) n'avait pas cru pouvoir rapprocher le benzonitrile de l'acide cyanhydrique à cause de la différence des propriétés.

Kolbe et Frankland remarquent qu'il n'y a pas une plus grande différence entre ces deux corps qu'entre le chlorure d'éthyle et l'acide chlorhydrique.

Ils se sont attachés à préparer par la méthode de Pelouze (1834) les cyanures de méthyle, d'éthyle et d'amyle. La transformation des deux derniers en acides propionique et capronique est si nette que c'est une véritable méthode de préparation. Le cyanure de méthyle fournissait de l'acide acétique.

Quant à la préparation analytique de ces nitriles, d'abord Dumas seul (²), puis en collaboration avec Malaguti et Leblanc (³) venaient précisément de transformer l'acétate d'ammoniaque en acétonitrile.

Et, comme Kolbe et Frankland adoptaient une valeur moitié trop faible pour le carbone de la copule (C<sup>2</sup> H<sup>3</sup> au lieu de CH<sup>3</sup>) et exacte pour le soi-disant acide oxalique, il se fait qu'ils pouvaient confronter les formules des nitriles et de leurs acides d'une manière qui est encore très instructive pour nous :

H . C2 O3	H. Cy
$C^{2}\frac{\Pi^{3}}{44}, C^{2}O^{3}$	C2 H3. Cy
C+ H.5 . C2 O3	C+H5.Cy.

Et les auteurs concluent avec raison que ces faits sont incom-

<sup>(1)</sup> Ann., t. XLIX, p. 95.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus Acad. Sc. (première Communication), t. XXV, 15 septembre 1847, p. 383.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 442, 475, 656, 734, 781.

patibles avec « la théorie de l'acétyle » (¹). Et ainsi, tandis que la théorie de l'éthyle de Liebig, jusque-là fort contestable, trouvait une base expérimentale tout à fait solide, la théorie du benzoyle du même savant, qui n'avait connu jusque-là que le succès, tombait sous l'épreuve de l'expérience. Mais si la « théorie » du benzoyle disparaissait, le radical du même nom allait bientôt renaître par les recherches de Gerhardt sur les acides anhydres.

Peu après, les mêmes chimistes tentaient d'isoler le radical du cyanure d'éthyle, en faisant agir sur lui le potassium (²). Cette recherche difficile était plutôt de nature à les mettre sur une mauvaise voie, car le gaz carburé est le «radical méthyle» (éthane) comme ils l'ont observé, et non le butane, comme nous pourrions le croire.

Kolbe poursuivait ces recherches par l'électrolyse des acétates (3) qui lui fournissait le « radical méthyle » et des valérianates qui lui donnait le « valyle C\* H\*\* » (notre diisobutyle C\* H\*\*):

$$HO.(C^{8}\overset{\Pi}{\odot}^{9})C^{2}O^{3} = C^{8}\overset{\Pi}{\odot}^{9} + 2CO^{2} + \overset{\Pi}{\odot}.$$

Et ce valyle, oxydé par l'acide nitrique, donnait un acide qui possédait l'odeur de l'acide butyrique:

$$C^8 \stackrel{\text{\tiny II}}{=} 9 + 5 \, \Theta = \stackrel{\text{\tiny II}}{=} \Theta \cdot (C^7 \stackrel{\text{\tiny II}}{=} 7) C^2 \, \Theta^3 + \stackrel{\text{\tiny II}}{=} \Theta.$$

Mais ce « valyle » était bien moins intéressant que le « méthyle ». Un chimiste distingué (¹) a pu dire avec raison que l'on n'étudie pas les lois de la biologie sur les organismes les plus élevés de l'échelle des êtres vivants, et que de même il importe d'établir les lois de la Chimie organique sur l'étude des combinaisons carbonées les plus simples. Mais sur ce terrain des difficultés particulières attendaient l'expérimentateur, et il faudra toute la virtuosité de Frankland pour les maîtriser.

Avant d'en faire l'étude, arrètons-nous cependant un instant à la synthèse des nitriles, pour chercher à en fixer la paternité.

<sup>(4)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. LXV, 1848, p. 292.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 269.

<sup>(3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. LXIX, 1849, p. 257.

<sup>(4)</sup> Louis Henry.

Il est bien certain que Kolbe et Frankland n'en ont pas trouvé la méthode de préparation; ils nous disent eux-mêmes avoir utilisé le procédé de Pelouze (1), qui avait obtenu l'éther de l'acide evanhydrique. Celui-ci, toutefois, n'était pas encore le nitrile propionique. Le témoignage de Dumas nous sera précieux sur ce point. Peu après la lecture de Kolbe et Frankland devant la Chemical Society, il déshydratait l'acétate d'ammoniaque par l'anhydride phosphorique (2); Laurent et Gerhardt donnaient (3) une interprétation tout à fait moderne de la parenté signalée entre ce sel et son nitrile. Dans sa première Note, Dumas considère l'acétonitrile comme le « cvanhydrate de méthylène ou un isomère de ce corps »; il ne serait pas éloigné de lui assigner la formule rationnelle suivante : C2 Az H.C2 H2. Et Dumas espère que, en faisant agir sur lui la potasse, il préparera l'alcool correspondant, réaction qui lui aurait permis d'obtenir «tous les alcools des acides gras ». Dans une Note suivante en collaboration avec Malaguti et Leblanc, il maintient la même formule (1) ainsi que le nom (5) de ce corps qu'il vient d'obtenir comme Kolbe (6) par le procédé de Pelouze. Mais nous ne trouvons pas dans cette série de notes de considérations nous permettant de déduire la constitution des acides en général (7). La théorie de l'éthérine, qui faisait admettre à Dumas la présence de CH<sup>2</sup> au lieu de CH3 dans l'acétonitrile, l'empêchait de tirer de ses expériences une conclusion aussi féconde que celle qui sautait aux yeux de Kolbe et de Frankland (8)

<sup>(1)</sup> Journal de Pharmacie, t. XX, p. 399. D'après Dumas (Chimie appliquée aux Arts, t. V, 1835, p. 520). Nous n'en trouvons pas mention dans le Traité de Liebig (1840).

<sup>(2)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., t. XXV, 1847, p. 383.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, t. XXIV, 1848, p. 163.

<sup>(4)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., t. XXV, 1847, p. 444.

<sup>(5)</sup> Ibid., p. 474.

<sup>(6)</sup> Ibid., p. 734.

<sup>(7)</sup> Ibid., p. 660.

<sup>(8)</sup> Dumas attend le progrès des produits naturels : « Il est du plus haut intérêt d'analyser les matières grasses d'origine végétale. C'est par elles en effet, tout porte à le croire, que de telles lacunes seront remplies (Comptes rendus Acad. Sc., t. XXV, 1847, p. 784).

Dumas avait espéré aussi, avec l'acétonitrile qu'il avait à ce moment préparé par l'acétate d'ammoniaque, arriver à un alcool qui cût donc été d'un étage inférieur. Mais les nitriles donnent simplement des acides par les alcalis. Nous avons vu que Kolbe avait résolu un problème analogue par l'électrolyse des acides gras. Nous avons vu aussi que les carbures obtenus constituaient selon lui les radicaux alcooliques véritables; cette question difficile était bientôt reprise par Frankland (¹).

Il étudiait l'action du zinc sur l'iodure d'éthyle et la représentait par l'équation suivante :

$$\begin{array}{lll} 2\left(\,\mathrm{C}^{4}\,\mathrm{H}^{3}\,\mathrm{I}\,\right) + \,2\,\mathrm{Zn} & = & 2\,\mathrm{Zn}\,\mathrm{I} + \,\mathrm{C}^{4}\,\mathrm{H}^{5} + \,\mathrm{C}^{2}\,\mathrm{H}^{3} & + \,\mathrm{C}^{2}\,\mathrm{H}^{2}, \\ & & \mathrm{\acute{E}thyle}, & \mathrm{M\acute{e}thyle}, & \mathrm{M\acute{e}thyl\acute{e}ne}. \end{array}$$

L'éthyle de Frankland est notre butane C¹ H¹o, son méthyle est notre éthane C² Hō, son méthylène notre éthyléne. La réaction est donc parfaitement élucidée, tout au moins quant à la nature des produits. Nous ignorons encore aujourd'hui si la proportion trouvée par le savant anglais de chacun des trois gaz comportait la généralisation qu'il a formulée dans l'équation que nous venons de reproduire. Nous sommes plutôt tentés aujourd'hui de regarder les trois carbures comme étant produits par trois réactions virtuellement indépendantes. Frankland a même réalisé l'une d'elles, celle que nous regardons comme simple réduction, en faisant agir le zinc sur l'iodure d'éthyle en présence de l'eau (²):

$$C^{3}H^{3}I + HO + 2Zn = 2C^{2}H^{3} + ZnI, ZnO.$$
Méthyle.

« Le gaz méthyle ainsi produit est identique à celui obtenu par l'action du potassium sur l'éther cyanhydrique (3) ou par l'électrolyse de l'acide acétique (4). Il n'y a aucun doute à cet égard (5). »

<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. LXXI, 1850, p. 171, d'après Chem. Soc.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 206.

<sup>(3)</sup> Ibid., t. LXV, 1849, p. 269.

<sup>4)</sup> Ibid., t. LXIX, 1849, p. 279.

<sup>(\*)</sup> *Ibid.*, 1. LXXI, 1849, p. 205.

Le même gaz « méthyle » s'obtenuit par l'action du zinc sur l'iodure de méthyle (1).

Dans un Mémoire ultérieur (²), à propos de l'action de l'éther iodhydrique sur le mercure au soleil, l'auteur formule comme suit les rapports qu'il conçoit entre les trois carbures obtenus :

$$\begin{array}{ll} C^{\ast}H^{5}I_{A} & = \\ Hg_{A}I_{A} & = \\ + G^{\ast}H^{5}H_{A} & \text{hydrure d'éthyle} \\ + C^{\ast}H^{5}H_{A} & \text{hydrure d'éthyle} \\ + G^{\ast}H^{5}H_{A} & \text{gaz olefiant.} \end{array}$$

Il classe les carbures en deux séries :

Radicau:	х.	Hydrures de radicaux.		
Méthyle	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	Hydrure de méthyle	C2 H3 H	
Éthyle	C⊬ Ha	a d'éthyle	$C^*(H^{\mathfrak h}) = H$	
Propionyle.	C6 H;	» de propionyle.	$C^{\mathfrak{g}}/H^{\frac{1}{2}} \to H$	
Butyle	C8 H5	» de butyle	$C_2/H_0 = H$	
Amyle	C10 H11	» d'amyle	$C^{10}H^{11} + H$	

En réalité, nous savons aujourd'hui que les soi-disant radicaux de Frankland n'existent pas comme tels; toutes les formules doivent être doublées, si bien que le « méthyle » n'est pas autre chose que l'hydrure d'éthyle. l' « éthyle » est notre hydrure de butyle, etc. Cette question devait être immédiatement résolue par Laurent et Gerhardt à la lumière de la loi des nombres pairs. Mais Frankland ne demande la solution de la question qu'à l'expérience.

Dans ses travaux avec Kolbe (1) touchant l'action du potassium sur l'éther cyanhydrique, il avait conclu à la formation de « méthyle » : mais ce n'avait pas été sans des hésitations au milieu des difficultés grandes d'un sujet de ce genre. Aujour-d'hui (1), il revient sur cette décision, concluant à la formation d'hydrure d'éthyle, et il poursuit la comparaison expérimentale entre lui et le soi-disant radical « méthyle ».

Kolbe et Frankland avaient fait réagir ensemble volumes

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 213.

<sup>(2)</sup> Ibid., t. LXXVII, 1851, p. 221, d'après Chem. Soc., i novembre 1850.

<sup>(3)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. LXV, 1848, p. 269.

<sup>(4)</sup> Ibid., t. LXXVII, 1851, p. 239.

égaux de chlore et de « méthyle ». Mais certaines difficultés les empêchaient de conclure à la formation de chlorure d'éthyle; ils y voyaient un isomère nouveau qu'ils regardaient comme une combinaison copulée,  $C^2 H^3 + C^2 \left(\frac{H^2}{C_0^4}\right)$  (¹). Frankland formule dans la suite (²) le même corps  $C^4 \frac{H^4}{C_0^4}$  + H, conservant la présomption d'isomérie avec le chlorure d'éthyle.

Dans le même travail, il faisait réagir volumes égaux de chlore et de « méthyle » obtenu par électrolyse de l'acide acétique. Le résultat était identique à celui de l'opération précédente; mais comment décider si, au lieu de chlorure d'éthyle ou de son isomère, il ne s'était pas formé C<sup>2</sup> H<sup>3</sup> + C<sup>2</sup> H<sup>2</sup> Cl, un mélange?

Frankland faisait agir deux volumes de chlore, mais, encore une fois, il se heurtait à une difficulté expérimentale. Avec le « méthyle », il se forme un gaz C² H² Cl, tandis qu'avec l'hydrure d'éthyle il se forme une huile que l'auteur ne veut pas décider être identique à l'huile des Hollandais. D'ailleurs il déclare que le « méthyle » mis en œuvre n'est pas pur, et qu'il faudra refaire les expériences avec un produit présentant toutes garanties (³).

N'était-il pas plus facile de résoudre la question par un trait de plume comme l'avaient fait Laurent et Gerhardt? Non pas, puisqu'un adepte de leurs idées fécondes se trompait étrangement, en les appliquant aux recherches du savant anglais. Wurtz, en analysant le Mémoire de Frankland, déclare, de son chef, « que le méthyle n'est pas identique à l'hydrure d'éthyle, ce que tout le monde accordera aujourd'hui (†) ». Et cependant la doctrine devait singulièrement aider sur ce point l'expérience : nous en verrons la preuve dans le Chapitre suivant (5).

<sup>(1)</sup> Loc. cit., t. LXV, p. 281.

<sup>(</sup>²) *Ibid.*, t. LXXVII, p. 241.

<sup>(3)</sup> La question sera résolue plus tard par Schorlemmer (voir Origine et développement de la Chimie organique, p. 101. Paris, Reinwald; 1885).

<sup>(4)</sup> Journal de Pharmacie et de Chimie, 3° série, t. XIX, 1851, p. 315.

<sup>(5)</sup> Grimaux nous dit à propos de ce débat (C. Gerhardt et son œuvre, p. 376, Paris; 1900):

<sup>·</sup> Aussi quand Frankland, d'abord en collaboration avec Kolbe en 1848,

### II. - Williamson.

A.-W. Williamson (¹) est né le 1er mai 1824, à Wandsworth. Durant toute sa jeunesse et jusque vers l'âge de 15 ans sa santé fut si délicate que l'on n'eut d'autre souci que de la ménager. Williamson resta toute sa vie privé des services de son œil droit et de l'usage de son bras gauche. En 1840, son père vint habiter le continent; il se fixa à Heidelberg, pensant faire de son fils un médecin. Mais le jeune homme fut plus attiré par les sciences pures; il s'occupa avec un certain succès d'électricité; il travailla aussi chez Liebig à Giessen. En 1846, la famille allait se fixer à Paris; Williamson y suivait pendant trois ans les cours d'Auguste Comte, fréquentant sa maison; il a un petit laboratoire dans l'appartement de ses parents, et il y étudie l'action de l'oxyde de mercure sur l'oxamide (²).

C'est à Paris qu'il rencontra Graham. Celui-ci lui apprit qu'une chaire de Chimie était devenue vacante à l' University Collège , engageant son ami à la postuler. Le candidat fut agréé. C'est peu de temps après qu'il exécuta ses magnifiques expériences sur la constitution de l'alcool et sur l'éthérification. C'est à peu près son seul travail de Chimie pure. Il s'était retiré en 1887 à Hindhead, près de Haslemere, où il s'occupa d'agriculture. Il y mourut le 6 mai 1904.

puis seul l'année suivante, crut avoir isolé les radicaux, le méthyle GH³ et l'éthyle C² H³, Gerhardt combattit cette manière de voir. Il déclara que le méthyle CH³ n'existait pas et que le radical de Frankland devait être représenté par C² H³, constituant ainsi l'homologue du gaz des marais; ils appuya son argument sur un fait irréfutable : le prétendu méthyle traité par le chlore donne un gaz chloré C² H³ Cl, isomère, croyait-on alors, de l'éther chlorhydrique de l'alcool. Il nous semble étonnant que ce fait n'ait pas convaincu tous les chimistes de la non-existence du méthyle libre CH³. »

<sup>(1)</sup> Biographie de G. Carey Foster (Chem. Soc., t. LXXXVII, 1905, p. 605-618.

<sup>(2)</sup> Le biographe de Williamson ne nous dit malheureusement pas autre chose sur son séjour à Paris que ce que nous signalons. Nous ignorons quels furent ses rapports avec les chimistes français et notamment Gerhardt avec lequel il devait entretenir une correspondance assez suivic-

On jugera de son œuvre par l'extrait suivant (1):

- Lorsque l'acide sulfurique est mis en contact avec l'alcool dans certaines conditions, on sait que les éléments de ce dernier prennent une disposition nouvelle, d'où résultent deux groupes distincts formant l'éther et l'eau. La raison de ce dédoublement peut s'expliquer de deux manières différentes, suivant qu'on choisit comme point de départ l'une ou l'autre théorie sur la constitution de l'alcool.
- » Dans l'une d'elles, l'atome d'alcool pèse 23; il est formé de C² H<sup>6</sup> O. Deux atomes sont nécessaires pour former l'éther; l'un de ces deux atomes enlève C² H<sup>6</sup> à l'autre, mettant ainsi en liberté l'eau avec laquelle ces éléments étaient combinés. Dans l'autre, l'atome d'alcool pèse 46; il a pour formule C<sup>6</sup> H<sup>12</sup> O<sup>2</sup> et contient de l'éther et de l'eau C<sup>4</sup> H<sup>10</sup> O + H<sup>2</sup> O.
- » Ce ne sont pas là les seuls points de différence à examiner, mais ce sont les plus réels et les plus saisissables, et leur considération suffit pour l'objet présent. Si nous avions quelque fait d'expérience qui nous permît de décider laquelle des deux manières de voir est l'expression de la vérité, nous aurions ensuite toute facilité pour connaître la véritable théorie de l'éthérification. Les faits que j'ai à produire sur cette manière ont une signification positive, mais, afin d'en montrer plus clairement les conséquences, je veux les exposer dans l'ordre même où ils se sont présentés à mon examen.
- » Mon objet, en commençant mes expériences, était d'obtenir de nouveaux alcools par substitution, en remplaçant par de l'hydrogène carboné l'hydrogène pur existant ou supposé exister dans un alcool connu. Le moyen que j'employai pour y parvenir mérite d'être cité, car il peut rendre de véritables services dans des occasions semblables. Il consiste à remplacer d'abord l'hydrogène par le potassium, et à agir ensuite sur le composé formé par l'iodure ou le chlorure de l'hydrogène carboné qui doit remplacer l'hydrogène. Je commençai avec l'alcool ordinaire qui, après avoir été soigneusement purifié, fut saturé de potassium et

<sup>(!)</sup> Traduit de *Phil. Magazine*, par II. Buignet (*Journal de Pharm. et de Chimie*, 3° série - t. XIX, 1851, p. 15).

mèlé, après cessation d'action, à une quancité d'iodure d'éthyle équivalente à celle du potassium employé. A l'aide d'une douce chaleur, l'iodure de potassium se forma facilement, et j'obtins en effet la substitution désirée; mais, à mon grand étonnement, le composé obtenu n'avait aucune des propriétés d'un alcool; ce n'était autre chose que l'éther ordinaire C<sup>4</sup> H<sup>10</sup> O.

o Ce résultat me frappa tout d'abord en ce qu'il se trouvait en opposition formelle avec une des deux manières de voir sur la constitution atomique de l'alcool. Car si l'atome de ce corps contenait réellement deux fois autant d'oxygène que celui de l'éther, en remplaçant simplement une portion de son hydrogène par une quantité équivalente d'hydrogène carboné, je ne devais pas changer la proportion de cet oxygène, et le nouveau corps devait en renfermer lui-même deux fois plus que l'éther. C'est le contraire qui arriva, puisque le nouveau corps ne fut autre que l'éther lui-même. Je pensai alors que la composition relative des deux corps, ainsi que l'action successive du potassium et de l'iodure d'éthyle, se trouvaient nettement représentées par les formules suivantes :

$$\begin{array}{ccc} C^2\,H^3 & & & C^2\,H^3 \\ H & & & K \\ \\ Alcool. & & Composé de potassium. \end{array}$$

et par l'action de l'iodure d'éthyle :

$$\frac{C^2 H^5}{K} O = C^2 H^5, T = -KT - \frac{C^2 H^5}{C^2 H^5} O.$$

» Ces formules expriment le rapport qui existe entre les atomes d'alcool et d'éther, et ce rapport est en effet le seul point sur lequel j'insiste en ce moment. Peut-ètre quelques chimistes préféreront-ils doubler la formule des deux premières expériences afin de remplacer l'usage des atomes d'hydrogène et de potassium par celui de leurs équivalents. Mais je ne me suis pas crouvé fondé à le faire par l'embarras qui en serait résulté de doubler aussi la formule de l'eau. Celle-ci, en effet, ne : e forme pendant l'éthérification que par la substitution de l'hydrogène pur à l'hydrogène carboné de l'alcool, d'où résulte, comme conséquence, qu'il faut prendre la même unité d'oxygène dans les deux cas.

» L'alcool et l'éther ne sont donc l'un et l'autre que de l'eau qui a perdu tout ou partie de son hydrogène en gagnant une quantité correspondante d'hydrogène carboné. Les formules suivantes expriment parfaitement ces rapports :

$\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{H}}$ $\dot{\mathrm{O}}$ .	$\frac{\mathrm{C}^2\mathrm{H}^3}{\mathrm{H}}\mathrm{O}$	$\frac{\mathrm{C^{2}H^{5}}}{\mathrm{C^{2}H^{5}}}\mathrm{O}.$
н''.	Н	C2 H2
Eau.	Alcool.	Éther.

» Malgré l'attrait et la simplicité de ces formules, la formation de l'éther dans l'expérience précédente s'expliquerait également bien en adoptant pour l'alcool la formule C<sup>4</sup> H<sup>12</sup> O<sup>2</sup>. On admettrait alors que le composé de potassium contient de l'éther et de la potasse qui se séparent par l'action de l'iodure d'éthyle. La moitié de l'éther obtenu se serait ainsi trouvé tout formé dans le composé de potassium; l'autre aurait pris naissance par double décomposition entre la potasse et l'iodure d'éthyle. On aurait ainsi :

$$\frac{C^{3} H^{10} O}{K^{2} O} + C^{3} H^{10} I^{2} = 2 IK + \frac{C^{3} H^{10} O}{C^{3} H^{10} O}$$

"Mais, quoique la plus légère réflexion suffise pour montrer l'insuffisance d'une semblable théorie, une simple expérience en fournit une preuve sensible et éclatante. Elle consiste à traiter le composé de potassium par l'iodure de méthyle, cas dans lequel, si le composé renferme réellement de l'éther et de la potasse, on doit obtenir un mélange d'éther et d'oxyde de méthyle, tandis que, dans le cas contraire, on doit obtenir un seul corps uniforme et homogène de la composition C\* 118 O. L'expérience, faite avec tout le soin convenable, se prononça dans ce dernier sens : elle ne fournit ni éther, ni oxyde de méthyle, mais elle donna la substance intermédiaire dont la théorie indiquait par avance la composition. J'obtins ainsi l'équation suivante :

$$\frac{C^2 H^5}{K} O + CH^3, 1 = KI + C^3 H^8 O.$$

» Cette expérience, toute simple qu'elle est, me paraît bien faite pour mettre les deux théories en présence, et faire ressortir

leur valeur réciproque. Il est clair que si l'alcool a pour formule C<sup>3</sup> H<sup>12</sup> O, et renferme en quelque sorte tout formés l'éther et l'eau, il doit, dans notre première expérience avec l'iodure d'éthyle, donner deux atomes d'éther ordinaire, tandis que dans la seconde, avec l'iodure de méthyle, il doit fournir deux éthers différents. Que si, au contraire, il a pour formule C<sup>2</sup> H<sup>6</sup> O et sa transformation en éther se trouve effectuée par la simple substitution de C<sup>2</sup> H<sup>3</sup> à H, il est encore évident qu'en substituant à l'hydrogène carboné ayant la forme CH<sup>3</sup>, on doit obtenir un nouvel éther, d'une composition distincte

c'est là, en effet, l'éther intermédiaire que j'ai obtenu. »

Williamson termine cet admirable Mémoire en indiquant la théorie de l'éthérification à laquelle son nom est resté attaché. D'après lui, l'acide sulfovinique réagit sur l'alcool comme l'iodure d'éthyle : « c'est un simple changement de place entre l'hydrogène carboné de l'acide sulfovinique et l'hydrogène de l'alcool qui produit le phénomène » :

On voit que Williamson se base sculement sur des analogies; mais, dans un Mémoire ultérieur où il résume, pour les Annales, de Chimie et de Physique (1), l'ensemble de ses travaux sur la matière, il établit d'une façon irrécusable sa manière de voir. On sait que le grand savant anglais a mis en œuvre non plus de l'acide sulfovinique, mais de l'acide sulfoamylique sur lequel il a fait réagir un courant d'alcool dans les conditions requises pour faire de l'éther. Il a obtenu d'abord, au lieu d'éther diéthylique, l'éther éthylamylique. Puis, l'opération se poursui-

<sup>(1) 3</sup>º série, t. XL 1854, p.

vant, il s'est formé de l'éther comme d'ordinaire. On ne pouvait établir d'une manière plus élégante et plus simple le rôle que joue ou que peut jouer l'acide sulfovinique dans l'éthérification (1).

### III. - Leurs résultats.

Comme Dumas l'avait fait pour Laurent, l'œuvre de Williamson établissait solidement sur le terrain de l'expérience les vues de Gerhardt. Les preuves que fournit le savant anglais ressortent des faits d'une manière si naturelle, qu'il les découvre, en chimiste avisé, tout en poursuivant un autre but.

Et il est assurément curieux de voir comment l'œuvre de Williamson complète celle de son compatriote Graham. Cavendish et Watt avaient contribué d'une manière particulière à établir la composition de l'eau. Graham distingue dans un acide l'eau combinée. Williamson, enfin, regarde celle-ci comme de l'eau substituée, fixant ainsi, pour ainsi dire, la constitution de l'un des composés les plus importants de la nature.

N'oublions pas, cependant, que ce résultat ne sera atteint dans toute son ampleur qu'après le travail de Gerhardt sur les anhydrides, que nous examinerons dans le Chapitre suivant : mais reconnaissons tout de suite ce que celui-ci doit au savant anglais.

La déconverte de Williamson a mis immédiatement sur la voie de la réalisation tous les projets de Gerhardt.

Les travaux de Kolbe et de Frankland ne devaient pas leur être d'un secours moins grand; cependant, étant formulés dans une autre notation, par des savants encore attachés aux idées dualistiques, leur action devait être plus lente, et même s'exercer malgré l'énergique résistance de Kolbe.

Celui-ci faisait paraître une Note (2) pour critiquer les déduc-

<sup>(1)</sup> Il nous faudrait mentionner ici le Mémoire de Chancel, paru vers la même époque dans les Comptes rendus. Les conditions dans lesquelles cet Ouvrage a dû être terminé ne nous ont pas permis d'y apporter ce complément:

 $<sup>\</sup>mathcal{C}_{\mathrm{C}}(Ann.\ d.\ Chem.\ u.\ Pharm.,\ 1,\ NC,\ 1854,\ p.\ 46.$ 

tions de Williamson : ce n'est pas une raison parce qu'on a fait de l'éther avec l'iodure d'éthyle et l'alcoolate de sodium pour lui assigner la formule que nous savons. A son avis, le savant anglais n'a pas envisagé pour ses éthers mixtes une formule du genre de la sienne, à lui, Kolbe.

Kolbe est fidèle aux traditions de Berzélius; il tire argument des analogies minérales. Il se refuse à suivre le raisonnement de Williamson, car de la même manière le soufre, précipité par l'action de l'anhydride sulfureux sur l'hydrogène sulfuré, devrait être représenté par S³ ou S²S, conclusion qu'il regarderait comme éminemment inacceptable.

L'œuvre de Williamson est étrangère à toute considération des volumes de vapeur; la confirmation qu'elle donne à cette manière de voir n'en est que plus précieuse. Kolbe, lui, n'en veut rien entendre. Il s'en tient quand même à son radical acétyle (C<sup>2</sup> H<sup>3</sup>) C<sup>2</sup>, toujours fidèle au système dualistique; il continuera à se servir de la même notation jusque vers 1870.

Et cependant, Kolbe et Frankland ont puissamment contribué à compléter nos connaissances sur la série des acides gras et à établir entre eux des relations certaines de composition. On passe, comme nous le disons, d'un composé  $C^{n+1}$  à un autre  $C^n$ , et aussi à son voisin inférieur  $C^{n-1}$ . Comment suivre Kolbe lorsque, entre  $C^n$  et  $C^{n+1}$ , il figure une différence représentée par  $C^2$ ?

Dans l'un de ses premiers Mémoires, Gerhardt avait appuyé tous ses raisonnements sur une considération dont ressort naturellement l'une des plus grandes lois de la stochiométrie :

Dans toute série homologue, il y a, entre deux termes voisins, une différence d'un atome de l'élément fondamental.

Nots aurons à étudier plus loin l'importance de cette vérité de système que nous proposons d'appeler « loi des séries homologues » ou » loi de Gerhardt ». Nous nous contenterons de constater ici qu'elle ne doit rien à Kolbe et Frankland, bien qu'elle ait trouvé dans leurs recherches sur les acides gras leur exemple le plus net et le plus instructif.

# CHAPITRE XII.

### LA THÉORIE DES TYPES DE GERHARDT.

Avec les deux faits établis dans le Chapitre précédent, la synthèse des acides gras et la constitution de l'alcool, on peut dire que le système de chimie organique était solidement et définitivement constitué. Il semble que, pour se développer, la science n'avait plus qu'à se laisser vivre. Il n'est pas jusqu'à la notion d'atomicité qui ne ressorte, on pourrait dire d'une manière nécessaire, de la constitution des acides gras inférieurs.

La classification sériaire de Gerhardt nous apparaît comme une admirable synthèse de ce magnifique résultat. Son auteur en apprécie toute la valeur :

« M. Dumas, écrit-il, a déjà réussi à se faire passer pour l'auteur des homologues en acceptant dans plusieurs occasions l'hommage de leur découverte offert par des amis intéressés. Mais M. Dumas peut m'en croire, je ne me lasserai pas de revendiquer mes droits à cet égard, aujourd'hui surtout où l'idée commence à porter ses fruits. Je tiens plus à la paternité de cette seule idée qu'à mes analyses et à mes corps nouveaux, car se sera peut-être la seule bonne et féconde de toute ma vie, et, à mon sens, ce sont surtout les idées générales qui font faire à la science de véritables progrès (¹). »

Gerhardt avait cependant fait la dure épreuve que ce ne sont pas les idées qui font marcher la science. Tout ce qu'il avait écrit jusque-là avait trouvé peu d'écho. Mais du jour où, suivant la trace de Williamson, il découvrira les anhydrides, nous

<sup>🐠</sup> Comptes rendus de Gerherdt, 1879, p. 313 (d'après Grimaux).

verrons le succès venu à lui, et montrer une fois de plus qu'il couronne plus volontiers les faits que les idées.

De même, il manque de mesure en prétendant s'attribuer sans réserves la découverte de l'homologue. N'était-ce pas Dumas qui avait évoqué cette notion? Dans son magnifique travail fait avec Péligot sur l'esprit de bois, n'avait-il pas établi d'une manière indiscutable la parenté, non seulement entre lui et l'alcool, mais aussi entre quelques gaz hydrocarbonés? Le nom d'homologue n'est pas prononcé, mais le fait s'y trouve incontestablement.

Mais si Gerhard't n'a pas découvert le fair ni créé la notion, il lui a donné une importance insoupçonnée en l'adoptant comme principe de classification; celui-ci, fusionné avec sen idée de réduire de moitié toutes les formules carbonées, a fait l'une des notions fondamentales de la Chimie organique.

La dernière mention que nous avons faite de la classification sériaire datait de 1844 (Précis). En 1851, Gerhardt et Chancel publient un Mémoire [1] de polémique en réponse à « une espèce de manifeste—paru dans le Journal de Giessen, où, après avoir développé quelques considérations sur les formules dites contractées (2), ils s'expriment comme suit au sujet de la classification:

« L'ensemble des corps qui dérivent les uns des autres, d'après certaines équations, constitue une série chimique. Déterminer la constitution d'un corps, ce n'est pas, selon nous, indiquer l'arrangement moléculaire des éléments qui le composent, mais c'est reconnaître la série à laquelle il appartient et le rang qu'il occupe.

<sup>(1)</sup> Sur la constitution des composés organiques (Comptes rendus de Gerhardt, 1851, p. 65); Revue scientifique, t. XLI, mars et avril. Notre analyse est faite d'après l'Ouvrage de Grimaux.

<sup>(2)</sup> L'urée est représentée par la formule contractée CO | HNH provenant de la suivante : CO<sup>3--2</sup> | HNH | 2 Elle n'est en progrès sur celle de Dumas qui y voit le radical amide (Chim. appliquée aux Arts, t. V, 1835, p. 85), ainsi que Liebig (Traité, t. I, 1840, p. 126. Paris).

» Les séries chimiques peuvent être considérées à divers points de vue. Si l'on n'envisage que les rapports de filiation entre certains corps, c'est-à-dire le mode de génération successive de corps dissemblables, on a ce que nous appellerons des séries hétérologues, véritables arbres chimiques, suivant l'heureuse expression de M. Laurent.

si, plaçant parallèlement plusieurs séries hétérologues, on rapproche les termes similaires, c'est-à-dire ceux qui sont soumis à la même loi de métamorphoses, on constate de nouvelles séries qui se développent dans un autre sens et qu'on peut appeler séries isologues. Parmi ces dernières, on en distingue dont les termes, ne différant entre eux que par n CH², ont une similitude qui se poursuit d'une manière complète dans toutes les métamorphoses : ce sont les séries homologues.

Essayons de rendre notre pensée par un exemple vulgaire : qu'on dispose sur une table un jeu de cartes en mettant sur une première ligne verticale toutes les cartes d'une même couleur, et parallèlement à celles-ci, sur d'autres lignes verticales, les cartes semblables des autres couleurs: les cartes de même couleur, mais de valeur différente, placées dans le sens vertical, formeront une série hétérologue; les cartes de couleur différente, mais de même valeur, disposées horizontalement, formeront une série isologue ou homologue. »

Enlevons une carte du jeu ainsi classé, nous disent encore Gerhardt et Chancel, et nous pourrons immédiatement, d'après les caractères des voisines, déterminer d'avance les propriétés de celle qui manque.

Et c'est là tout une nouvelle discipline. Elle ne s'applique pas seulement à la classification; elle s'étendra à la plupart des problèmes de Chimie organique qui vont se présenter. L'un d'eux offre-t-il quelque difficulté, on n'hésitera pas à résoudre à sa place la question voisine. Des savants distingués, Wurtz. Hofmann, et Gerhardt lui-mème, lorsqu'il abandonnera la généralisation pour aborder le travail expérimental, vont nous fournir des exemples curieux de cette nouvelle méthode où l'analogie jouera le rôle prépondérant.

Cependant, quoique moins rigoureuse et moins belle que la

méthode expérimentale, nous savons que cette classification sériaire, basée sur ce que nous appellerons plus loin une vérité du système, suffit à tous les besoins de la science.

Mais elle s'est modifiée et perfectionnée à mesure que la Chimie organique se développait. Le dernier exposé que nous en a donné Gerhardt est celui de son « Traité de Chimie organique (¹) ». Il marque un progrès sensible sur le précédent, car. dans l'intervalle, avaient paru les travaux de Williamson et les recherches de Gerhardt sur les anhydrides que nous aurons à étudier plus loin.

Dans son Traité, Gerhardt a fait une concession grave aux anciens errements, en adoptant la notation contre laquelle il avait tant lutté et qui enlevait toute son importance à ce que nous avons appelé sa loi des séries homologues.

Il donne d'une série homologue l'exemple suivant (2):

Acide	formique	( ]2	ΪΪ	11()}	
))	acétique (méthyl-formique	C2+ C2	Ha	1()1	
1)	propionique céthyl formique	([2] ([4	115	HO4	
))	butyrique (trityl-formique)	C22 ( C)	117	11()1.	etc.

A côté des séries homologues, il y a les séries isologues que Gerhardt crée pour caser des corps dont les rapports ne lui sont pas connus. Les acides acétique et benzoïque sont isologues.

Si l'on soumet chacun de ces acides, sous forme de sels de potasse, à l'action de la pile, ils donnent de l'acide carbonique et un gaz, savoir :

<b>Tacide</b>	formique	donne	Thydrogène	11	11
))	acétique	))	le méthyle	(C2 H3)(	C2 H 5 )
>>	propionique	11	l'éthyle	+ ( ] + III = + (	CiHan
1)	butyrique	.,	le trityle	Collins	Cally etc

C'est là une nouvelle série homologue; de la même manière nous aurons une série homologue d'alcools, une autre d'éthers, une autre d'alcalis, etc.

Si nous choisissons l'acide comme pivot, à côté de lui vien-

<sup>(1)</sup> Paris, Didot, 4 vol., 1853-1856.

<sup>(2)</sup> Tome I, p. 125.

dront se placer l'hydrocarbure, l'alcool, l'éther, l'alcali, etc. Ce nouveau groupement constituera une série hétérologue : les séries formique ou acétique, par exemple.

Comme on le voit, le principe est excellent (1), mais l'application n'en est pas parfaite : e'est qu'il n'a pas pu déraciner de son esprit certains préjugés. Nous ne pouvons qualifier autrement les idées qu'il professe au sujet des rapprochements à établir entre les combinaisons minérales et carbonées, rapprochements qui l'avaient conduit à la théorie des types, et la notion des radicaux qui, de l'ancienne chimie, a laissé sa trace dans son œuvre. Le passage suivant nous paraît significatif en ce genre (2):

« Les mèmes modes de combinaison propres à certains éléments, comme, par exemple, à l'hydrogène, aux métaux, se reproduisent de la manière la plus variée dans les composés organiques : de mème que les métaux simples ont leurs hydrures (³), leurs oxydes, leurs sulfures, leurs chlorures, il y a donc des métaux organiques ayant, à l'instar des métaux simples, leurs hydrures, leurs oxydes, leurs sulfures, leurs chlorures. Ces métaux organiques, ou, comme on les appelle aussi, ces radicaux composés, renferment du carbone et de l'hydrogène (méthyle, éthyle), ou du carbone et de l'azote (cyanogène), ou du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène (acétyle, benzoïle), ou du carbone, du chlore et de l'oxygène (trichloracétyle), ou du carbone, de l'hydrogène et de l'arsenic (cacodyle), etc. »

Pour compléter la classification de Gerhardt telle qu'elle a été appliquée par lui avec les entraves des types et des radicaux, le lecteur pourra jeter les yeux sur la « classification des

<sup>(1)</sup> Le 18 mai 1853, Liebig écrit à Gerhardt : « Il faudra que j'étudie vos principes de classification sériaire avec plus de loisirs que je n'ai pu le faire depuis ce matin. » (Gerhardt, sa vie et son œuere, p. 241. Paris, 1900).

<sup>(2)</sup> Ibid., t. 1, p. 131.

<sup>(§)</sup> Le lecteur rattachera à cette notion des hydrures non exempte de préjugés dualistiques ce que nous avons dit à propos des travaux de Frankland et l'opinion défendue notamment par Wurtz que l'hydrure d'éthyle scrait différent du diméthyle (Chap. XI, § I, in fine).

corps d'après les fonctions chimiques » donnée dans le quatrième volume du Traité (p. 612), où Gerhardt fait un exposé général des théories conformément à ses idées personnelles. Nous nous contenterons d'y mentionner quelques dérivés du type hydrogène.

Métaux de bases...... (a) primaires (hydrure de cuivre) (b) secondaires (potassium, stibéthyle)

Métaux d'alcools...... a) primaires (gaz des marais)
b) secondaires (éthyle, amyle, radicaux alcooliques)

Métaux d'aldéhydes... (a) primaires (gaz oléfiant) (b) secondaires ...

Métaux d'acides......(a) primaires (hydrures d'acides (b) secondaires (benzoïle, chlore, cyanogène).

Nous constaterons encore que, dans le Tableau donné par Gerhardt, le principe fondamental est moins l'homologie que le type. Il importe maintenant de dire quelques mois de cette notion.

Wurtz (1) s'en attribue la première idée. Les recherches de Williamson n'auraient fait, d'après lui, qu'accentuer l'impulsion donnée (2). Disons tout de suite qu'il nous paraît impossible de maintenir cette manière de voir.

L'action de la potasse sur certains composés azotés, et notamment sur l'acide cyanique, donne naissance à de l'ammoniaque. En exécutant la même réaction sur le cyanate de méthyle et le cyanate d'éthyle. Wurtz découvre l'échylamine et

<sup>(1)</sup> Dictionnaire, t. I. Introduction, p. L.

<sup>(2)</sup> Dans un autre passage de son Introduction (p. xlix), Wurtz a montré que l'on est mauvais juge en sa propre cause :

<sup>«</sup> La théorie fleurissait, mais l'expérience languissait quelque peu.... A partir de 1849 se sont succédé divers travaux qui ont poussé Gerhardt lui-même dans des voies nouvelles : nous voulons parler de la découverte des ammoniaques composées par M. Wurtz et celle des éthers mixtes qu'on doit à M. Williamson. »

Wurtz a été plus impartial dans un document antérieur (Rép. de Chim., 1861, p. 418).

la méthylamine. Une première Note (1) succincte nous donne la substance de ses recherches.

« Ces deux nouveaux alcaloïdes peuvent être envisagés comme étant de l'ammoniaque additionnée aux éléments de l'hydrogène carboné, C² H² le méthylène, ou C¹ H¹ l'éthérène. Elles peuvent être regardés aussi comme de l'éther méthylique C² H³ O ou de l'éther ordinaire C¹ H¹ O dans lequel l'équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent d'amidogène, ou comme de l'ammoniaque dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par du méthylium C² H³ ou de l'éthylium C¹ H² (²). »

Wurtz ne se décide pour aucune de ces trois interprétations; il n'est pas question dans sa Note de la Théorie des types (3).

Peu de temps après, Hofmann (1) trouvait une méthode de synthèse de ces bases nouvelles, en faisant agir sur l'ammoniaque les éthers bromhydriques et iodhydriques.

Wurtz publie ensuite son Mémoire « Sur une série d'alcaloïdes homologues avec l'ammoniaque » (3) qui n'est guère qu'une amplification de sa Note des *Comptes rendus*. Il n'y avait, à vrai dire, aucune déduction à tirer d'expériences de ce genre; on pouvait seulement, à propos de l'existence des bases nouvelles, émettre des considérations. Elles ne diffèrent pas sensiblement des précédentes. On dirait cependant que la synthèse d'Hofmann rend préférable, aux yeux de Wurtz, l'hypo-

d) Comptes rendus Acad. Sc., t. XXVIII, 12 février 1849, p. 223.

<sup>(2)</sup> Dans son Rapport sur cette Note de Wurtz, Dumas signale les nouvelles bases sans dire un mot de théorie.

<sup>(3)</sup> Le mot se trouve une fois dans le Mémoire, mais il ne nous paraît pas possible de lui attribuer équitablement un sens doctrinal. Voici la phrase :

Assurément, l'ammoniaque devrait être regardée comme la plus simple et la plus puissante des bases organiques; elle serait pour tous les chimistes le type de cette nombreuse classe de corps, si elle ne s'en écartait par un caractère important sans doute, mais auquel on a attribué peut-être une valeur exagérée. L'ammoniaque ne renferme pas de carbone.

<sup>(</sup>i) Arn. d. Chem., t. LXXIII et LXXIV, 1850.

<sup>(\*)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3º série. t. XXX, 1850, p. 4(3-507.

thèse de la substitution. Mais, encore une fois, il n'y est pas question des types (1).

Tout en rendant hommage à la grande importance des travaux de Wurtz et de Hofmann sur les ammoniaques substituées, il semble injustifiable de vouloir leur attribuer le rôle d'une découverte fondamentale. Depuis plus de 15 ans. Dumas avait introduit dans la science le radical amidogène NH<sup>2</sup>, et la méthylamine ne présentait pour la discussion théorique qu'un léger avantage sur l'aniline par exemple, dont le cas avait été si bien étudié par Laurent et Gerhardi (²).

Mais Williamson avait établi par ses magnifiques expériences la constitution de l'éther et de l'alvool. Tous deux étaient de l'eau substituée.

Pour Gerharde, l'éther et l'alcool sont construits sur le type de l'eau, comme l'acide chloracétique est construit sur le type de l'acide acétique. L'idée n'est pas nouvelle, mais elle est saisie par un esprit qui a le génie de la classification, et le nouveau type qu'il choisit a toute l'ampleur des recherches expérimentales dont il est le fruit.

A côté de l'eau. Gerhardt groupe « dans l'état de la science, deux ou trois types auxquels on peut ramener les composés organiques ». Ces types sont l'hydrogène, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque (3).

Le type hydrogène contieni notamment les carbures connus sous le nom d'hydrures, et qui sont à l'hydrogène ce que les alcools sont à l'eau; les aldéhydes sont à l'hydrogène ce que les acides sont à l'eau.

<sup>(1)</sup> Deux ans auparavant le chimiste Anderson Ann. d. Chem., t. LXXXVIII) avait découvert le premier de ces corps, auquel Gerhardt avait assigné sa vraie formule, en se fondant sur ses théories; et lorsque Wurtz découvrit les autres, celui-ci en mécomut si bien la véritable nature que ce fut Gerhardt lui-même qui la lui fit voir (Comptes rendus de Gerhardt, t. V, p. 123) en leur appliquant la nomenclature déjà usitée pour les amides » (Gerhardt, sa vie, p. 197. Paris; 1900).

<sup>(2)</sup> Ann. de Chim. et de Phyε., 3° série, t. XIV, 1845, p. 117, et 3° série, t. XXIV, 1848, p. 163.

<sup>(3)</sup> Rechevches sur les acides organiques anhydres (Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, t. XXXVII, 1853, p. 337).

Le type acide chlorhydrique est aisé à concevoir; mais le type ammoniaque ne tardait pas à soulever une petite discussion.

Gerhardt et Chiozza (¹) avaient fait agir l'ammoniaque sur les chlorures acides, et isolé ainsi des « ammoniaques acides », des amides; Wurtz (²) rattache ces composés au type eau, comme il avait relié l'éthylamine à l'éther :

$$\begin{array}{cccc} C^4\,H^3\,O^2 & / & & & C^4\,H^3\,O^2 & / \\ & H & V & & & H & NH \\ Acide acétique. & & Acétamide. & & & \end{array}$$

Mais Gerhardt (3) maintient avec raison sa manière de voir : le type est pour lui une notion abstraite (1) et il n'y rattache aucune propriété. Le contraste est intéressant entre Wurtz qui a vu la question par le petit côté et Gerhardt qui en a embrassé sans peine le caractère général.

Ei en effet Gerhardt, qui avait au début de sa carrière conservé un peu du dualisme de l'école, n'a pas tardé à en perdre toute trace par son commerce avec Laurent. Cette indépendance d'esprit qui le faisait juger nettement, quoique sans étroitesse, la constitution des amides, provoquait de sa part une découverte importante; celle des anhydrides, qui portait le coup de grâce au dualisme.

En considérant les sels comme formés par l'union de deux oxydes, l'un acide et l'autre basique, les chimistes avaient été amenés assez naturellement à regarder les acides comme constitués par un oxyde acide (acide anhydre) uni à de l'eau. En vain, vers 1815, Davy et Dulong avaient-ils réagi contre cette manière de voir; la notion des acides polybasiques créée par Graham était seule capable d'effacer pour toujours de la science la conception binaire de la constitution des acides.

<sup>(</sup>i) Comptes rendus Acad. Sc., 1. XXXVII, 1853.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 946.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 981.

<sup>(</sup>b) Ce n'est pas une raison, à notre avis, pour conclure avec Grimaux (Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. (25) que les types de Gerhardt ne doivent rien à Dumas.

Mais cette suppression ne pouvait se faire sans résistance. Il est vrai que les maîtres de la science, qui avaient regardé les acides comme contenant de l'eau, s'étaient empressés de mettre les formules d'accord avec leurs idées. L'acide nitrique ne pouvait être NO³ H, car seule la formule doublée permettait d'y formuler de l'eau; de même l'acide acétique ne pouvait être C² H³ O² sans conduire à une déduction C² H² O . H² O que tous les faits venaient contredire.

Tout le problème se réduisait des lors à une question de grandeur moléculaire. Du jour où l'on aurait pu prouver que l'acide nitrique n'était pas N<sup>2</sup> O<sup>6</sup> H<sup>2</sup> mais NO<sup>3</sup> H, sa constitution eut été par là même élucidée. Le cas de l'acide acétique était plus instructif; il est plus intéressant aussi pour nous, puisqu'il n'était guère question de tirer une conclusion de la densité de sa vapeur qui ne devient normale que vers 2500 (Cahours). Mais Laurent et Gerhardt adoptaient l'idée unitaire de Davy et Dulong, comme quoi un acide est simplement un corps dont l'hydrogène est remplaçable par un métal; les premiers, ils appliquaient avec une logique rigoureuse la notion de polybasicité. Puisque l'acide acétique était monobasique, il n'y avait aucune raison d'y voir deux atomes d'hydrogène remplacables par des métaux. Il ne contenait pas d'eau, et Gerhardt avait publié urbi et orbi que l'anhydride de l'acide acétique n'existait pas.

Il avait raison dans un sens. Mais II. Sainte-Claire Deville, en faisant agir le chlore sec sur le nitrate d'argent, isolait l'anhydride azotique (¹). Le fait, célébré par Dumas (²), n'était pas de nature à augmenter le succès des idées de Laurent et Gerhardt.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., t. XXVIII, 19 février 1849, p. 257.

<sup>(2)</sup> Éloges acad., t. II, 2 vol., p. 305. Paris, 1885. « Il me semble encore entendre les applaudissements par lesquels l'intelligent et sympathique auditoire de la Sorbonne saluait, à la fois, le récipient tapissé de beaux cristaux d'acide nitrique anhydre que je mettais sous ses yeux en 1849, et le jeune doyen de la Faculté de Besançon qui lui offrait la primeur de ce produit nouveau.... Il détruisait, à peine née, une doctrine soutenue avec quelque solemité, tendant à établir que l'existence à l'état pur et sec de certains acides et de l'acide nitrique en particulier était inadmissible. » (Prononcé en 1884.)

C'est à ce moment que Williamson publiait son travail magistral. Aux alcools qui participent des propriétés de l'eau, il comparait les acides qui contiennent le radical « othyle », notre acétyle (¹). Les acides étaient donc, comme les alcools, de l'eau substituée. Il suffisait d'appliquer la réaction de Williamson aux chlorures d'acétyle (²) et à l'acétate pour prouver la constitution des acides comme le chimiste anglais avait établi celle des alcools.

C'est ainsi que Gerhardt résolut cette question qui, depuis 40 ans, préoccupait les chimistes. La lettre par laquelle il annonce à son ami Chancel ses premiers résultats est datée du 5 avril 1852. Elle débute comme suit (3):

« L'acide nitrique étant  $\frac{(NO^2)}{H}O$ , l'acide nitrique anhydre devient  $\frac{(NO^2)}{(NO^2)}O$  (4), par conséquent l'acide benzoïque  $\frac{(C^7H^3O)}{H}O$ , il faut trouver  $\frac{(C^7H^3O)}{(C^7H^3O)}O$ , le corps est *fait*. Il faut trouver  $\frac{(C^7H^3O)}{(NO^2)}O$ , corps neutre, qui ne soit pas l'acide nitrobenzoïque.

» Or il est encore fait.

» On doit même avoir  $\frac{(C^7 H^5 O)}{(C^2 H^5 O)}O$ , etc.

» Tout cela et beaucoup d'autre choses sont faites par votre serviteur.

» Les acides monobasiques sont de l'eau dans laquelle II est remplacé par un groupe complexe : ils sont des alcools. »

<sup>(1)</sup> Quart. Journ. of Chem. Soc., t. IV, 1850, p. 229.

<sup>(2)</sup> A propos des chlorures acides et des dérivés chlorés en général, signalons l'emploi du pentachlorure de phosphore inauguré par Cahours en 1848 (Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, 4. XXIII, 1848, p. 327). Notice sur Cahours, par Etard (Bull. Soc. chim., 1892).

<sup>(3)</sup> Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. 403. Paris, 1900.

<sup>(3)</sup> Gerhardt fait remarquer à ce propos qu'il est inexact de prétendre que la Chimie organique est la chimie des radicaux composés. NO<sup>2</sup> est aussi un radical composé.

La première Note de Gerhardt, insérée dans les Comptes rendus en mai 1852 (1), provoqua une réclamation de Williamson qui se plaignit, dans une lettre à son ami, de ce que celui-ci ne l'ait pas cité (2). Dans son Mémoire (3), « Recherches sur les acides organiques anhydres », bien qu'il n'ait pas fait ressortir tout ce que ses expériences devaient à son prédécesseur (et il est rare qu'un savant fasse preuve d'une telle abnégation), Gerhardt a cependant indiqué (4) pour un lecteur prévenu ce dont la science était redevable aux recherches de Williamson (5).

Quoi qu'il en soit, la découverte de l'anhydride acétique (6), que Gerhardt assimilait à celle de la constitution de l'éther, nous enseignait avec certitude la structure des éthers-sels. Tous les dérivés principaux des acides et des alcools étaient donc connus. C'est en leur faveur que Gerhardt, à la fin de son « Mémoire sur les acides organiques anhydres », créait le type eau:

<sup>(1)</sup> Comptes rendus Acad. Sc. (deux Notes).

<sup>(2)</sup> Gerhardi, sa vie et son œuvre, p. (12.

<sup>(3)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3° série, t. XXXVII, 1853, p. 285.

<sup>(4)</sup> Ibid., notamment p. 289 et 332.

<sup>(5)</sup> Williamson n'avait pas manqué de faire devant l'Institution Royale un brillant éloge de la découverte de Gerhardt (Gerhardt, sa vie et son œuvre, p. 405).

<sup>(6)</sup> Voici la curieuse appréciation que donne Berthelot, en 1860, de la découverte de Gerhardt :

<sup>«</sup> Les acides anhydres sont si communs en Chimie minérale, que l'existence normale des acides hydratés y constitue presque une exception; mais, pendant longtemps, il en a été tout autrement en Chimie organique. Voici quelle est la cause de cette différence. En raison de la grande altérabilité des acides organiques, il est beaucoup plus difficile de leur enlever les éléments de l'eau, à tel point que la possibilité même de former les acides anhydres monobasiques a été longtemps contestée. Cette négation était peu fondée; car on avait obtenu depuis longtemps les acides succinique anhydre, camphorique anhydre, tartrique anhydre, et même lactique anhydre. Mais tous les doutes ont été levés lorsque Gerhardt, l'un des chimistes qui avaient nié le plus opiâtrement l'existence des acides anhydres monobasiques, réussit cependant à en opérer la formation par des méthodes nouvelles. » (Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthèse, 2 vol., t. I: Introduction, p. lxxxv. Paris, Mallet; 1860.)

mais, comme nous l'avons déjà remarqué, cela ne l'empêchait pas de regarder, avec beaucoup de sens, les amides comme dérivés de l'ammoniaque (1).

D'autres faits allaient venir appuyer la doctrine. Nous nous rappelons les recherches de Kolbe et Frankland en vue d'isoler les radicaux des alcools. Frankland, notamment, faisant agir le zinc sur l'iodure de méthyle, prétendait avoir isolé le radical méthyle.

Cette déduction ne pouvait être admise par Laurent et Gerhardt. Nous nous souvenons en effet que, dans son Mémoire de 1846 entre autres, Laurent avait formulé des idées très nettes sur une notion de la molécule qui est encore la nôtre. Les rapports de la molécule du chlore, Cl² Cl², à celle de l'acide chlorhydrique, H² Cl², le faisaient regarder la réaction de Frankland non pas comme

$$CH^3I = CH^3 + I$$
,

mais comme une véritable double décomposition

$$CH^{3}I + CH^{3}I = CH^{3}.CH^{3} + I.I.$$

Le méthyle devait être en réalité le diméthyle.

Oui; mais résoudre la question expérimentalement n'était pas chose aisée.

La voie ayant été ouverte par Williamson, puis suivie par Gerhardt, Wurtz devait la prendre à son tour et trouver une solution habile de ce problème épineux.

Pour tout expérimentateur rigoureux il n'y avait qu'un moyen de le solutionner: comparer le méthyle et le diméthyle.

<sup>(4)</sup> La création du type cau, toute artificielle qu'elle fût, était de nature à implanter l'idée de substitution. Il est curieux de constater quelles erreurs menaçaient les chimistes qui y étaient restés réfractaires. C'est ainsi que, en 1855, Béchamp faisait agir le trichlorure de phosphore parallèlement sur l'acide acétique, son anhydride, et l'eau; la première réaction étant intermédiaire des deux autres, Béchamp en déduit, bien à tort, que l'acide acétique est une combinaison d'anhydride avec l'eau. Voir notre petite Note « Au sujet de l'action des chlorures de phosphore » (Bull. Ac. Belg. Cl. des Sciences, 1902, p. 189).

C'est dans ce sens que Frankland s'était dirigé et nous avons vu à quelle difficulté expérimentale il s'était heurté.

Wurtz (1) s'attaque à des dérivés ¡ lus élevés; il évite de cette manière l'étude difficile des gaz. N'oublions pas d'ailleurs qu'il est convaincu que le diméthyle et l'hydrure d'éthyle ne sont pas identiques. Il prépare le « butyle » (notre disobutyle) par l'action du sodium sur l'iodure du butyle. Frankland n'aurait pas manqué de comparer le nouveau carbure avec l'hydrure de butyle qu'il lui eût été facile de préparer.

Wurtz adopte une méthode bien différente et où la doctrine occupe une place prépondérante. Il essaie, il est vrai, de faire entrer en réaction le « butyle », il espère notamment le scinder par l'acide chlorhydrique

$$2(C^8H^9) + HC1 = C1, C^8H^9 + C^8H^9, H$$

en hydrore de butyle et chlorare de butyle. Mais ces essais ne le conduisent à rien. Il fait alors agir le sodium sur des mélanges d'iodures alcooliques et obtient des carbures mixtes : un mélange d'iodures d'éthyle et de butyle donne le carbure butyle-éthyle, un mélange d'iodures d'éthyle et d'amyle donne l'éthyle-amyle. La formation de ces « radicaux mixtes » prouve que le « butyle » est en réalité une combinaison de ce radical avec lui-même.

« L'argument, nous dit l'auteur, que l'on peut tirer de l'existence, du mode de formation, et des propriétés physiques des radicaux mixtes relativement à la constitution des radicaux normaux me semble donc décisif. Il est du même ordre et aussi concluant que la preuve que M. Williamson a fournie à l'appui des formules doubles par lesquelles on représente aujourd'hui la constitution des éthers proprement dits et qui est fondée, comme on sait, sur l'existence des éthers mixtes. »

Nous ne serions pas surpris que le lecteur se refuse à ratifier le parallèle que Wurtz établit entre le travail de Williamson et le sien. Il ne manquera pas d'accuser la différence existant entre

<sup>[1]</sup> Ann. de Chim. ct de Phys., 3° série, t. XLIV, 1855, p. 275.

la méthode expérimentale rigoureuse de l'un et celle, bonne sans doute, mais bien moins élevée de l'autre.

Une autre série de recherches contribuait, vers la même année, à étendre l'influence des nouvelles doctrines chimiques. Nous voulons parler des remarquables recherches sur la glycérine de M. Berthelot (¹), où il établissait une analogie entre elle et l'alcool. Mais alors que l'alcool ne fournit avec les acides qu'une seule série de combinaisons neutres, la glycérine en fournit trois. Exemples :

```
Monoacétine... C^4 H^4 O^4 + C^6 H^8 O^6 + 2 HO = C^{10} H^{10} O^8
Diacétine... 2 C^4 H^4 O^4 + C^6 H^8 O^6 + 4 HO = C^{14} H^{12} O^{10}
Triacétine... 3 C^4 H^4 O^4 + C^6 H^8 O^6 + 6 HO = C^{18} H^{14} O^{12}
```

Dans la saponification des éthers ainsi formés,

```
1° KO remplace le reste C6H7O5;
2° 2KO » » C6H6O4;
3° 3KO » » C6H5O3.
```

et Berthelot conclut qu'il y a la même différence entre l'alcool et la glycérine qu'entre l'acide azotique et l'acide phosphorique.

En même temps, Williamson (2) isolait la trinitroglycérine. Wurtz publiait une Note intitulée *Théorie des combinaisons glycériques* (3) qui n'était que la transposition en une autre notation des résultats de Berthelot. Encore celle-ci n'était pas toujours très heureuse, et personne aujourd'hui ne défendrait sa formule de la glycérine

Il n'en est pas moins vrai que ces considérations conduisaient

<sup>(4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3º série, t. XLI, 1854, p. 216.

<sup>(2)</sup> Ibid., 3º série, t. XLIII, 1855, p. 492.

<sup>(3)</sup> Ibid., 3e série, t. XLIII, 1855, p. 492.

Wurtz à sa belle découverte du glycol (1), si importante pour les théories organiques. Cependant la formule de la glycérine mise en avant par lui ne nous paraît avoir aucun avantage sur l'expression verbale des faits constatés par Berthelot dans sa brillante étude.

C'est que le type de l'eau, si simple pour représenter la constitution de l'alcool, de l'éther et de l'acide acétique, perdrait de sa clarté à mesure qu'on le torturait pour le faire servir à des exemples plus complexes. Les types doublés et triplés ne parvenaient pas à sauver le principe, qui allait insensiblement disparaître, sans rien laisser après lui que la classification sériaire à laquelle Gerhardt aurait dù toujours rester fidèle.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., t. XLIII, 1856, p. 199.

# CHAPITRE XIII.

LA VALENCE.

La théorie des types avait un vice originel. Puisque l'élément caractéristique des combinaisons organiques est le carbone, ce sont les propriétés du carbone qui doivent servir à édifier un système rationnel pour les classer, c'est le carbone qui doit être le pivot des formules. Au lieu de cela, la théorie a choisi des types, l'eau, l'ammoniaque, l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, étrangers à son histoire.

Pourquoi? Était-ce la relative simplicité de ces corps qui déterminait ce choix? Nous croyons plutôt qu'il était le fruit d'un véritable préjugé.

Gerhardt lui-même avait proclamé la différence profonde qu'il voit, après ses maîtres, entre les combinaisons minérales et les combinaisons organiques. On ne détruit pas les préjugés, on les efface ou ils s'effacent lentement. Celui-ci s'était affaibli, mais on peut dire que, vers 1850, il était encore une influence avec laquelle il fallait compter.

Dans ces conditions, lorsque Williamson découvrit la constitution de l'alcool permettant de le regarder comme une eau substituée, l'esprit de système s'empara immédiatement de cette vérité. Au lieu d'y voir simplement une nouvelle manifestation de l'idée toujours féconde de la substitution, ou de la théorie plus large des résidus, on voulut y trouver des liens nouveaux entre la Chimie organique et la Chimie minérale.

Établir des rapports étroits entre les deux domaines était sans doute une chose excellente en soi, mais il ne fallait pas rendre la Chimie organique vassale de l'autre. La synthèse de Kolbe et Frankland pouvait suffire à anéantir la distinction de l'école. Un fait d'une si grande importance tant philosophique que pratique aurait dù s'implanter; il s'insinuait; mais avec lui l'esprit de système ne manquait pas de s'infiltrer.

Nous en trouvons une manifestation curieuse dans le travail de Wurtz sur la méthylamine et l'éthylamine (1). L'auteur voit dans ces bases nouvelles des points d'attache entre la Chimie minérale et la Chimie organique, et même il ne serait pas éloigné de classer l'ammoniaque dans le second de ces domaines. On voit combien ces liens sont artificiels.

Dans le même ordre d'idées, quel intérêt pouvait offrir cette constatation que l'alcool est construit sur le type de l'eau? Encore si les chimistes, et Gerhardt lui-même, avaient appliqué dans toute son ampleur le principe énoncé par lui, qu'il existe, pour un même composé, une série de formules également vraies. Mais on était devenu exclusif; on ne voyait plus partout que des types; ces types étaient minéraux; on était dominé par le préjugé minéral.

Une vérité nouvelle, la valence, allait changer tout cela. Et lorsque, péniblement, la Chimie organique se sera dégagée de l'entrave des types, elle aura changé d'enseigne et sera devenue simplement la chimie du carbone.

Il s'agissait de choisir une formule organique, de la disséquer en quelque sorte, d'en numéroter les atomes de carbone, de rechercher comment ils sont unis et quelles sont leurs relations avec les autres éléments moléculaires.

Pour réaliser ce programme posé sinon précisé par Gerhardt et Laurent sur des principes féconds de doctrine, établi par Williamson sur le terrain solide de l'expérience, une condition devait être à coup sûr regardée comme primordiale : l'adoption d'une exacte valeur du poids atomique du carbone.

Parmi tous les chimistes dont les travaux ont appelé notre attention vers 1856, Gerhardt et Williamson sont, avec quelques élèves fidèles à leurs idées, les seuls qui maintiennent les bonnes

<sup>(1)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., t. XXVIII, 1849, p. 223.

traditions. Toutes les écoles allemandes écrivent leurs formules en C<sup>2</sup> au lieu de C; nous savons de plus que Frankland est irréductible sur ce point; d'autre part, deux des jeunes chimistes les plus en vue, Hofmann, l'élève de Liebig qui vient d'obtenir une chaire à Londres, et Wurtz appelé à prendre bientôt en France la succession scientifique de Gerhardt, n'ont adopté ni l'un ni l'autre cette vue si juste et si féconde que nous avons appelée la loi des séries homologues.

Comment eût-il été possible à ces chimistes de dégager les propriétés fondamentales du carbone, puisqu'ils méconnaissent le principe essentiel, celui qui doit être la clef de voûte de tous les édifices moléculaires, le véritable poids atomique du carbone? Aussi ne serons-nous pas surpris si, à la base de la grande notion qu'attend la doctrine, la valence, nous voyons inscrit, pour le carbone, le nom de Williamson.

A vrai dire, elle se trouve pour nous exprimée de la manière la plus nette dans certains faits antérieurs à l'époque que nous étudions. La synthèse de l'acide acétique de Kolbe et Frankland, formulée par Gerhardt ou Williamson et interprétée en toute simplicité eût amené le plus naturellement du monde l'éclosion des deux principes qu'elle recélait : la tétravalence et la liaison des atomes de carbone entre eux. Cependant il ne s'agit pas de voir ce que les faits nous enseignent à nous, il importe uniquement de constater ce qu'ils ont enseigné en réalité aux chimistes en 1850. Ce n'est pas par cette voie que la notion nouvelle était appelée à pénétrer dans la science.

#### I. - Frankland et Williamson.

Mais pourquoi déplorer que Frankland n'ait eu en mains qu'un outil organique défectueux? La direction de ses idées n'était pas de ce côté. D'ailleurs la valence, qu'il côtoyait dans l'étude des acides gras, ne pouvait, dans un autre domaine, échapper à sa perspicacité. La conclusion du Mémoire où elle est évoquée pour la première fois est trop instructive, elle est trop intéressante par les attaches que l'auteur noue avec

d'autres questions générales, pour que nous résistions au désir de la transcrire in extenso (1).

- « On ne peut raisonnablement douter de la parfaite analogie qu'il y a entre le stanéthylium, le zincméthylium, le mercuréthylium, etc., et le cacodyle. Comme lui ils se combinent directement aux métalloïdes électronégatifs pour former de véritables sels. Dans des cas nombreux, peut-être toujours, ceux-ci peuvent régénérer le groupe initial inaltéré; c'est pourquoi toutes les considérations que l'on peut émettre sur ces corps nouveaux sont nécessairement applicables au cacodyle. La découverte par Bunsen de ce soi-disant radical organique et sa mise en liberté furent certainement un progrès essentiel dans le développement de la Chimie organique; il serait difficile d'exagérer l'importance qu'elles ont exercé sur notre manière d'envisager la constitution de certaines classes de composés organiques. Il est impossible de considérer dans leurs grandes lignes les caractères de ce corps, sans y trouver une confirmation tout à fait remarquable de la théorie des radicaux organiques proposée par Berzélius et Liebig.
- » La formation du cacodyle, ses allures et ses produits de décomposition ont mis hors de doute depuis quelque temps l'existence dans ce corps de méthyle tout formé. En développant ces vues touchant ce composé soi-disant conjugué, Kolbe a proposé de l'envisager comme de l'arsenic conjugué à deux atomes de méthyle [(C² H³)² As].
- » Aussi longtemps que le cacodyle se trouvait être un exemple isolé d'une combinaison organométallique, cette manière de voir, si parfaitement d'accord avec les faits observés le long du chemin parcouru par le cacodyle à travers ses combinaisons et ses décompositions, était difficilement contestable. Mais, maintenant que nous connaissons les propriétés et les réactions d'un nombre condidérable de corps analogues, certaines objections pourraient bien la rendre indéfendable. Conformément à la

<sup>(1)</sup> On a new series of org. bodies containing Metals (Philosophical Transactions for the Year, 1852, p. 417). Reçu le 10 mai, lu le 17 juin (voir p. 438).

théorie des radicaux conjugués, nous pouvons représenter de la manière suivante la cacodyle et ses congénères tels qu'ils sont actuellement connus:

$(C^{2}H^{3})^{2}As$
(C2H3)2AsO
(C2 H3)2 As O3
$(C^2H^3)Sn$
(C4 H5)Sn
(C4H5)SnO
(C10 H11) Sn
$(C_{2}H_{3})Zn$
(C\$H5)Zn
(C10 H11)Zn
(C4H5)3Sb
(C4H5)3SbO2
(C2 H3)4 Sb O
C2 H3 Hg
C2 H3 Hg I.

» Lorsqu'un corps devient conjugué, on admet généralement que son caractère chimique essentiel ne subit aucune modification du fait de l'adjonction de la copule. Ainsi par exemple les acides de la série C'H'O', formés par l'union d'un radical  $C_n \prod_{(n+1)}$  avec l'acide oxalique, ont le même pouvoir neutralisant que l'acide oxalique lui-même. Partant, si nous regardons les corps organométalliques ci-dessus mentionnés comme des métaux unis à différents hydrocarbures, nous devrions logiquement nous attendre à ce que les rapports de ce métal avec l'oxygène, le chlore et le soufre ne subissent pas d'altération. Un coup d'œil sur les formules de ces corps nous montre que c'est loin d'être le cas. Il est vrai que le cacodyle forme un protoxyde de cacodyle et un acide cacodylique, correspondant, l'un à une sorte de protoxyde d'arsenic hypothétique qui, s'il existe, ne semble pas devoir posséder un caractère basique bien défini, l'autre à l'acide arsénieux; mais on ne peut préparer aucun composé correspondant à l'acide arsénique et l'on peut même distiller de l'acide nitrique sur l'acide cacodylique sans le décomposer ni l'oxyder le moins du monde. La même anomalie se présente pour le stanéthylium qui, si nous vovions en lui un

radical conjugué devrait se combiner à l'oxygène au moins en deux proportions pour former des dérivés de protoxyde et de peroxyde d'étain. Le stanéthylium, il est vrai, s'oxyde rapidement à l'air pour se convertir en protoxyde pur, mais ce nouveau composé ne présente pas du tout cette tendance si caractéristique du protoxyde à s'unir à un nouvel équivalent d'oxygène; on peut même le faire bouillir avec de l'acide nitrique dilué sans percevoir aucun signe d'oxydation. Il m'a été tout à fait impossible d'arriver à un oxyde supérieur. C'est seulement quand la combinaison est rompue, et l'éthyle séparé, que l'étain peut s'unir à un nouvel équivalent d'oxygène. De son côté, le stibéthyle refuse de s'unir autrement qu'avec deux équivalents d'oxygène, de soufre, d'iode, etc., et ainsi il forme des composés qui ne sont pas du tout représentés parmi les combinaisons du métal simple antimoine.

» Tout observateur, même superficiel, qui examine les formules des combinaisons inorganiques est frappé de la symétrie de leur structure. Les combinaisons de l'azote, du phosphore, de l'antimoine, de l'arsenic, accusent surtout une tendance de ces éléments à s'unir à trois ou à cinq équivalents d'autres; c'est dans ces rapports que les affinités sont le mieux satisfaites. Dans le groupe ternaire nous avons NO3, NH3, NI3, NS3, PO3, PH³, PCl³, SbO³, SbH³, SbCl³, AsO³, AsH³, AsCl³, etc.; dans le groupe à cinq atomes, NO3, NH4O, NH4I, PO3, PH4I, etc. Sans formuler aucune hypothèse quant à la cause de cette symétrie du groupement des atomes, il ressort avec évidence des exemples que nous venons de citer qu'il y a là une tendance, une loi, et que, quelle que soit la nature des éléments qui s'unissent, le pouvoir de combinaison de l'élément attirant, qu'on me permette ce terme, est toujours satisfait par le même nombre d'atomes. C'est probablement l'existence de la trace de cette loi parmi les groupes organiques complexes qui a amené Laurent et Dumas à formuler la théorie des types; et si ces chimistes distingués n'avaient pas étendu leurs vues au delà des bornes où elles trouvaient des faits pour les établir, s'ils n'avaient pas prétendu que les propriétés d'un composé organique dépendant non de la nature, mais de la position des atomes, leur théorie aurait indubitablement contribué au développement de la science dans une mesure bien plus large qu'elle l'a fait jusqu'aujourd'hui. Une telle doctrine ne pouvait naître qu'à une époque où les faits sur lesquels elle prétendait se baser étaient peu nombreux et imparfaits; elle devenait plus précaire à mesure que l'étude des phénomènes de substitution progressait et que les principes fondamentaux de la théorie électrochimique reprenaient leur supériorité. L'étude des composés organométalliques contribuera vraisemblablement à fondre deux théories qui divisent depuis longtemps les chimistes et qui ont été jugées trop vite inconciliables. Il est évident qu'il existe certains types de séries de corps, mais il est clair aussi que les propriétés d'un corps dérivé d'un type fondamental dépendent surtout du caractère électrochimique des atomes isolés et non essentiellement de la position relative de ces atomes. Prenons, par exemple, les composés formés par le zinc et l'antimoine; le caractère électropositif du zinc est presque annihilé par combinaison avec un équivalent d'oxygène, et c'est seulement par l'action oxydante énergique du peroxyde d'hydrogène que le métal peut être amené à former un peroxyde très instable. Mais si le zinc se trouve combiné avec un équivalent de méthyle ou d'éthyle, son caractère positif, loin d'être neutralisé, se trouve exalté par addition du groupe positif, et le nouveau composé manifeste une telle affinité pour les éléments électronégatifs, qu'il a la propriété d'être spontanément inflammable. De même le tritoxyde d'antimoine n'a qu'une faible tendance à passer à un degré supérieur d'oxydation; mais lorsque ses trois atomes d'oxygène sont remplacés par l'électropositif éthyle, comme dans la stibéthine, l'affinité est augmentée à une intensité qui rend le corps très remarquable.

Considérant les radicaux organiques conjugués et regardant pour chaque métal ses composés d'oxygène, de soufre ou de chlore comme les vrais types moléculaires des dérivés organométalliques où l'oxygène, le soufre, etc. ont été remplacés par un groupe organique, les anomalies mentionnées ci-dessus disparaissent complètement, et nous pouvons formuler comme suit les types organiques et leurs dérivés organométalliques : Types inorganiques. Dérivés organométalliques. As  $\left\{ \begin{array}{c} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{array} \right\}$  cacodyle As | S |  $A_{S} = \begin{pmatrix} C^{2}H^{3} \\ C^{2}H^{3} \end{pmatrix}$  oxyde de cacodyle As | 0 |  $\begin{array}{c|c} C^2H^3 \\ O \\ O \\ O \end{array} \quad \text{acide cacodylique}$ Zn O Zn(C2H3) zincméthylium  $\operatorname{Zn} \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right\}$  $Zn \, \left. \begin{array}{c} C^2\,H^3 \\ O_{,c} \end{array} \right) \, \, \, \frac{\text{oxyde de zinc-}}{\text{methylium}}$  $\operatorname{Sb} \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right\}$ Sb C4H3 stibéthine  $\mathbf{Sb} \left\{ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right\}$ Sb  $\begin{cases} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{cases}$  bioxyde de stibéthine  $\mathbf{Sb} \begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{cases}$ Sb  $\left\{ \begin{array}{l} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{array} \right\}$  oxyde de stibéthylium SnO Sn (C3 H5) stanethylium Sn  $\left\{\begin{array}{c} C^{4}H^{5} \\ O \end{array}\right\}$  oxyde de stanéthylium  $\operatorname{Sn} \left( \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \right)$  $Hg \left\{ \begin{array}{l} C^2H^3 \\ 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} iodure\ d'hydrargyro-méthylium. \end{array}$ Hg (I

» Il est clair que l'adoption de cette manière de voir au sujet de la constitution des corps organométalliques va les faire sortir de la classe des radicaux organiques et les mettre en relation intime avec l'ammoniaque et les bases de Wurtz, Hofmann et Paul Thénard. L'étroite analogie existant entre la stibéthine et l'ammoniaque, saisie d'abord par Gerhardt, a été démontrée de la manière la plus satisfaisante par les rapports de la stibéthine avec les dérivés haloïdes du méthyle et de l'éthyle. La stibéthine nous fournit donc un exemple remarquable de la loi de combinaison symétrique énoncée ci-dessus, et montre que la formation d'un groupe de cinq atomes aux dépens d'un autre n'en contenant que trois peut s'effectuer par l'assimilation de deux atomes de caractère électrochimique semblable ou différent. Cette circonstance remarquable nous suggère la question suivante : Cette propriété est-elle commune aux composés correspondants de l'arsenic, du phosphore ci de l'azote, et la place de chacun des cinq atomes avec lesquels ces éléments se combinent peut-elle être occupée indifféremment par un élément électronégatif ou électropositif? Cette question qui intéresse à un si haut degré nos connaissances des bases organiques et de leurs congénères ne peut rester bien longtemps sans réponse. »

Le document que nous venons de donner est daté de 1852. Frankland a dit lui-même beaucoup plus tard qu'il doit être considéré à son avis comme le premier jalon de la doctrine de la valence (¹). Pour suivre rigoureusement l'ordre chronologique, nous devrions relater ici un Mémoire de Williamson, puis un autre de Kékulé, et enfin ceux d'Odling et de Couper. Mais ici l'ordre chronologique ne serait certainement pas l'ordre logique. Nous avons la preuve que Kékulé a trouvé ou puisé en Angleterre ses premières idées de la valence, et tout nous porte à croire qu'elles émanaient de Williamson. En conséquence, nous allons donner la parole à un élève de ce dernier, Odling, dont le Mémoire (²), publié peu de temps après celui de Kékulé, en juillet 1858, nous indiquera les rétroacts de ce débat.

« Le terme équivalent a été proposé par Wollaston pour

<sup>(1)</sup> Experimental Researches, London, 1877, p. 145.

<sup>(2)</sup> Remarks on the Doctrine of Equivalents (Phil. Magazine, 5° série, 1, XVI, 1858, p. 371; le fascicule a été distribué en juillet.

remplacer le mot atome de Dalton. La notion d'équivalence semble dériver principalement des phénomènes de neutralisation.... La question a été reprise par Laurent et Gerhardt qui, les premiers, ont établi clairement la différence entre le poids atomique d'un corps et son équivalence. Williamson, puis moi, avons publié des Mémoires sur cet objet, mais c'est seulement à l'avènement récent de la notion des radicaux polyatomiques que cette distinction a été appréciée à sa valeur et a été regardée comme un principe fondamental de philosophie chimique.

- » Il n'existe pas dans la nature deux corps qui soient absolument équi alents; l'équivalence n'est qu'approximative; elle s'attache à la plus grande ressemblance existant entre quelques fonctions spéciales prises comme termes de comparaison; le premier indice d'équivalence entre deux ou plusieurs substances gît dans l'aptitude à se remplacer l'une l'autre. L'équivalence chimique trouve donc un exemple précis, non pas tant dans des corps dissemblables susceptibles de se neutraliser, mais plutôt dans des corps semblables susceptibles de se remplacer mutuellement. L'idée de substitution directe ou indirecte est la base de la doctrine moderne des équivalents chimiques.
- » i partie d'hydrogène peut être remplacée dans un grand nombre de composés par 23 parties de sodium, 39 parties de potassium, 32.5 parties de zinc, 55,7 parties de cadmium, et, comme les produits de cette substitution sont analogues de constitution et de propriétés, et accusent aussi une ressemblance générale avec le composé hydrogéné dont ils dérivent, nous disons que les atomes de sodium, potassium, zinc, cadmium s'équivalent et équivalent à un atome d'hydrogène. De même nous trouvons un grand nombre de composés, tant organiques qu'inorganiques, qui possèdent un ou plusieurs atomes d'hydrogène remplaçables par un même nombre d'atomes de chlore, brome ou iode; les dérivés correspondent exactement entre cux et présentent une similitude accusée avec le composé hydrogéné primitif. Nous disons donc que le chlore, le brome, l'iode sont équivalents entre eux et relativement à l'hydrogène. Il s'ensuit aussi que les atomes de chlore, brome, iode, hydro-

gène, sodium, potassium, zinc, cadmium, sont mutuellement équivalents. Nous connaissons beaucoup de corps de constitutions comparables contenant respectivement un atome de chlore ou un atome de métal; ainsi:

HHO

eau

CLCLO anhydride hypochloreux H ClO acide hypochloreux K CLO hypochlorite de potasse KHO hydrate de potasse KKO oxyde de potasse H2S acide sulfhydrique  $H^2S^2$ bisulfure d'hydrogène Fe2S sulfure de fer hisulfure de fer

Fe<sup>2</sup>S<sup>2</sup> bisulfure de fer Cl<sup>2</sup>S sulfure de chlore

Cl<sup>2</sup> S<sup>2</sup> bisulfure de chlore C<sup>2</sup> H<sup>5</sup> Cl chlorure d'éthyle

C2H3H hydrure d'éthyle

C2 H3 Zn zinc éthyle

Cl<sup>3</sup>Sb chloro-stibamine

H<sup>3</sup>Sb stibamine

Ag3Sb stibio-argent

» ... Fréquemment nous constatons que les atomes des différents éléments ont des valeurs représentatives différentes, et même qu'un atome d'un élément peut, dans des conditions différentes, avoir différentes valeurs représentatives. Si nous prenons par exemple trois atomes d'acide chlorhydrique, H³ Cl³, nous pouvons y remplacer les trois atomes d'hydrogène par trois atomes de potassium, K³ Cl³, Mais aussi, dans trois atomes d'acide chlorhydrique, H³ Cl³, nous pouvons remplacer les trois atomes d'hydrogène par un atome de bismuth et obtenir ainsi Bi Cl³, le trichlorure de bismuth. Il est donc évident qu'un atome de bismuth est équivalent à ou possède la même valeur représentative que trois atomes d'hydrogène ou de potassium. En général nous trouvons que les différents éléments ont différents

rentes valeurs de remplacement ou équivalents. Prenant l'hydrogène comme unité, l'atome de bismuth a un équivalent égal à trois. Pour faciliter la comparaison, j'ai proposé il y a quelques années, en vue de formuler ces différences, une notation dont l'usage s'est répandu; elle consiste à inscrire un ou plusieurs traits en haut et à droite du symbole:

> Ag'<sup>3</sup> PO<sup>4</sup> phosphate d'argent Bi<sup>m</sup> PO<sup>4</sup> phosphate de bismuth.

» Il arrive fréquemment que le même élément peut avoir plus d'un équivalent. Ainsi un atome de platine pesant 98,5 remplace parfois 1, parfois 2 atomes d'hydrogène :

Pt'Cl chlorure platineux analogue à HCl Pt"Cl<sup>2</sup> chlorure platinique analogue à H<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup>

1 atome de fer pesant 28 équivant parfois à 1, parfois à  $\frac{2}{3}$  d'hydrogène :

Fe'Cl chlorure ferreux analogue à HCl FeFe'''Cl3 chlorure ferrique analogue à H3 Cl3.

- » ...L'équivalence n'a donc rien à voir avec l'égalité des atomes; elle exprime seulement des fonctions et des rapports. La plupart des chimistes ont confondu jusqu'aujourd'hui l'équivalent et l'atome d'un corps; c'est injustifiable. Ainsi K représente un atome ou une proportion de potassium, KH SO' un atome ou une proportion de sulfate acide de potassium, mais il n'y a aucune équivalence entre les deux. D'autre part, K'3 représente trois atomes de potassium et Bi'' un atome de bismuth, mais les deux formules correspondent à un même équivalent ou une même valeur représentative.
- » Mais notre notion d'équivalence n'est en aucune façon confinée dans le domaine des corps simples. Elle s'applique à toutes les variétés de corps réels ou hypothétiques que les chimistes envisagent et plus particulièrement à ces groupements que nous appelons radicaux composés. Qu'ils soient ou non susceptibles d'exister à l'état libre, il est indéniable que certains de

ces groupements peuvent passer d'une combinaison à une autre en échange d'un atome d'hydrogène, de chlore ou de métal; en d'autres termes, ils sont susceptibles de remplacer par substitution équivalente l'hydrogène, le chlore ou le métal. Le cyanogène CN, l'amidogène NH2, le peroxyde d'hydrogène HO, le benzoyle C<sup>7</sup> H<sup>5</sup> O, l'othyle C<sup>2</sup> H<sup>3</sup> O, l'éthyle C<sup>2</sup> H<sup>5</sup>, l'amyle C<sup>5</sup> H<sup>11</sup> peuvent passer d'un composé à un autre, remplacer l'hydrogène ou un élément de même valeur représentative, et cela avec une facilité qui ne le cède en rien à celle que nous constatons pour les éléments eux-mêmes. Pendant longtemps on n'a envisagé que les groupements de ce genre avant la valeur représentative d'un atome d'hydrogène; ce n'est que dans ces dernières années que l'on a reconnu la multi-équivalence des radicaux formant la base de la théorie des radicaux polyatomiques récemment employée largement dans l'exposé des brillantes recherches d'Hofmann, Cahours, Wurtz, Berthelot et autres.

» A ma connaissance, c'est Williamson qui a émis le premier cette idée des radicaux polyatomiques dans un Mémoire publié en 1851 « sur la constitution des sels ». J'ai suivi moi-même ces traces en 1854 et 1855; j'ai étendu l'usage de cette notion originale, je l'ai illustrée par des formules diverses et je l'ai précisée en complétant la notation par les traits exposants que j'ai rappelés plus haut. Vers le même temps, Gerhardt commençait à se servir des radicaux multi-équivalents qu'il a utilisés largement dans le dernier volume de son traité (¹) pour représenter la constitution des corps formés respectivement sur les types chlorure, oxyde et amide. Kékulé a aussi représenté la coniine par un radical biéquivalent, et d'autres chimistes ont suivi la même voie. Voici quelques exemples des l'ormules proposées par Williamson et par moi pour représenter notre conception des radicaux multi-équivalents:

<sup>(1)</sup> Traité de Chimie organique, 7 vol. Paris, Didot; 1853-1856.

```
(CO)"KHO2
                      carbonate acide de potasse (1)
      (C2()2)"Et2()2
                      éther oxalique (1)
                                                     H2H2()2
        (SQ2)"H2()2
                      acide sulfurique (1)
        (PH2)"H()2
                      acide hypophosphoreux (2)
         (PO)"HO2
                      acide métaphosphorique (2)
   ( C6 H5 O4)" H3 O3
                      acide citrique (2)
                                                     H3 H3 ()3
        (PO)"H3O3
                     acide phosphorique (2)
      ( CO)" C2 H5 N
                     éther cyanique (1)
       (CS)" C3 H5 N
                     essence de moutarde (3)
                                                     H2 HN
        ( C2 ()2)" HN
                      oximide (3)
      ( C2 O2 )" H4 N2
                     oxamide (1)
      (C6H4)"H4N2
                     semi-benzidine
        (CO)" H4 N2
                     urée (3)
                                                     H2 H4 X2
(CO)"(C6H5)2H2N2
                     flavine (3)
 (CS)"(C3 H5) H3 N2
                     thiosinnamine (3)
```

» La doctrine des radicaux multi-équivalents est liée à une question d'un intérêt considérable vers lequel je crois avoir été le premier à diriger mon attention, il y a environ trois ans (3). Les hydrocarbures ne renferment pas un radical composé tout formé indépendant et spécial, mais peuvent être considérés comme contenant autant de radicaux composés qu'ils renferment d'atomes d'hydrogène. En leur enlevant un atome d'hydrogène on forme un radical monobasique; en en enlevant deux, un radical bibasique; trois, un radical tribasique et ainsi de suite. J'ai montré que le gaz des marais contient un radical monobasique, le méthyle; un bibasique, le méthylène; un tribasique le formyle; un tétrabasique, le carbone:

CH4 H, CH3 H<sup>2</sup>, CH2 H<sup>3</sup>, CH H<sup>4</sup>, C gaz des marais, méthyle, méthylène, formyle,

» J'ai fait valoir aussi qu'il n'y a pas plus de raisons de con-

<sup>(1)</sup> Williamson, Chemical gazette, 1851.

<sup>(2)</sup> Odling, Journal of chemical Society, 1855.

<sup>(3)</sup> Notes to Cavendish Society's Translation of Laurent's Méthode de Chimie, 1855).

<sup>(\*)</sup> Journal of Royal Institution, 1855.

<sup>(5)</sup> Journal of the Royal Institution, 1855.

cevoir l'existence d'un radical phényle C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> monobasique, que C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> ou C<sup>6</sup> H<sup>3</sup>, respectivement bi ou tribasiques.

» Kékulé a publié récemment un Mémoire où ces vues ont été précisées et développées avec une somme d'exemples qu'il eût été impossible de réunir auparavant. Il a montré comment le départ d'hydrogène augmente la basicité d'un radical, et comment des composés contenant des radicaux multi-équivalents peuvent être représentés rationnellement par plusieurs formules. La semi-benzidine par exemple peut être représentée comme une diammoniaque où deux atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical biéquivalent (C6 H<sup>1</sup>)", ou comme de la benzine dans laquelle deux hydrogènes sont remplacés par deux amidogènes. »

#### II. - Kékulé et Wurtz.

Kékulé (1829-1896) (1), dont Odling vient de nous citer le nom, est l'un des savants qui a le plus contribué à la diffusion de la notion de la valence.

D'abord élève de Liebig à Giessen, il se rend ensuite à Paris où il suit les cours de Dumas, fait la connaissance de Wurtz qu'il a l'occasion de rencontrer souvent, il voit aussi Gerhardt qui lui communique avant la lettre ses expériences sur les acides anhydres. Après Paris, il accepte une place d'assistant chez Planta à Reichenau (Suisse); il y reste un an et demi. De là il se rend à Londres où il entre spécialement en relations avec Williamson; il connaît aussi Odling, il noue des liens d'étroite amitié avec Reinhold Hoffmann, assistant de Williamson, et avec II. Müller, préparateur de Warren de la Rue (²).

En 1854, avant de quitter le beau séjour des Grisons où il avait pu se livrer dans le recueillement aux études dont il avait puisé les éléments à Paris (3), Kékulé publiait avec Planta une

<sup>(</sup>¹) Né à Darmstadt, le 7 septembre 1829.

<sup>(2)</sup> Ges détails sont extraits du discours de Kékulé lui-même à la « fête du benzol » (Berichte der d. chem. Ges., 1890, p. 1265, et de celui prononcé à l'inauguration de la statue du sayant (Ibid., année 1903, p. 4618).

<sup>(3)</sup> Ibid.

Note sur certaines bases volatiles; il y formulait l'éthyle en C<sup>1</sup>. Il arrive à Londres; le 6 avril on y lit une Note de lui devant la Royal Society <sup>1</sup>); mais, chose curieuse, le jeune savant a adopté la notation de Gerhardt et de Williamson.

Cette culture internationale que se donne le jeune Kékulé montre bien que ce n'est pas un volontaire. Ce n'est pas lui qui va se cloîtrer dans un laboratoire pour résoudre un problème qui le hante. Il va chercher son instruction chez les autres. Mais comme il choisit ses maîtres! Il prend tous les plus grands de l'Europe. Quel exemple que l'enseignement oral de Dumas! A Londres il arrive auprès de Williamson chargé des confidences de Gerhardt; évidemment il fut reçu avec une bienveillance toute spéciale. Voilà comme il s'instruit. D'ailleurs il n'apprend pas, il assimile. Mieux que cela, c'est un imaginatif: il voit (²) les idées qu'il a faites siennes. Il les voit, et, avec sa mentalité germanique, il les représente par des modèles et des figures sur le papier. Ce que cette méthode a de

<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. XC, 1854. Le fascieule est distribué le 13 juillet 1854. L'orateur ce 1903 (Berichte, p. 4618) signale ce travail qui traite de l'acide thiacétique, comme contenant les bases de sa théorie de la valence.

<sup>(2)</sup> Kekulé a dit lui-même Berichte d. d. chem. Ges., année 1890, p. 1706):

<sup>«</sup> Pendant mon séjour à Londres j'ai habité longtemps Clapham Road aux environs du « Common ». Mais je passais la plupart de mes soirées chez mon ami H. Müller à Islington, à l'autre extrémité de la capitale. Nous parlions de toutes sortes de choses, mais surtout de notre chère Chimie. Par un beau dimanche d'été je fis le même trajet sur l'impériale du dernier omnibus à travers les rues généralement si animées, mais en ce moment désertes. Je me perdis dans mes rêveries. Les atomes danscient devant mes yeux. Je les avais toujours vus en mouvement, mais je n'avais jamais pu fixer la direction de leur course. Ce jour-là je vis que les petits formaient le plus souvent des couples, de plus grands en absorbaient deux petits, de plus grands encore en absorbaient trois et même quatre, et tout tournait en rond. Je vis les grands former une chaîne traînant à ses extrémités des petits. Je vis ce que le vieux maître Kopp, mon vénéré maître et ami, a décrit d'une façon si charmante dans son « Molecularwelt », mais je le vis longtemps avant lui. Le cri du conducteur « Clapham Road » me fit sortir de ma rèverie, mais je passai une partie de la nuit à mettre sur papier quelques-unes des images de mon rève. Ainsi naquit la théorie de la structure. »

puéril en apparence ne peut l'arrêter, car il a la foi. D'ailleurs, il sera bientôt transporté dans un milieu où toutes ses facultés seront mises en valeur.

Revenu en Allemagne après son séjour à Londres, Kékulé s'était installé à Heidelberg. Il y avait publié un Mémoire sur la constitution du fulminate de mercure (1), puis deux autres travaux de pure spéculation que nous aurons à examiner dans ce Chapitre comme documents intéressant la notion de la valence. C'est à Heidelberg que vint le chercher sa nomination (2) de professeur ordinaire (3) à l'Université de Gand (octobre 1858).

Il y trouve une jeunesse universitaire en moyenne sérieuse, assez moutonnière, pas du tout sceptique, à qui l'étranger en impose souvent, et qui demande pour être conquise des qualités d'homme que le jeune professeur incarne parfaitement à ses yeux. Kékulé rencontra bien vite dans ce nouveau milieu un très grand et légitime succès. On nous dit qu'il s'en est souvenu jusqu'à la fin de sa carrière.

Ce succès se double bientôt de la vogue de son laboratoire; les étrangers y affluent, tous allemands d'ailleurs. Par quelle

<sup>(</sup>¹) Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CI, p. 200. Auschütz' (Berichte, p. 4618, 1903) dit que, dans ce travail, le maître a reconnu la tétravalence du carbone avant Couper. Ce n'est assurément ni chez Kékulé, ni chez Couper qu'il faut chercher la première idée de la valence en général, ni mème de la tétravalence du carbone.

<sup>(2)</sup> Je ne veux pas dire par là qu'on alla prier Kékulé de bien vouloir accepter : il n'en était pas là à ce moment de sa carrière. Je crois savoir même qu'il cut à faire mouvoir des influences.

L'intervention de Stas (Berichte, 1900, p. 4620) dans cette affaire serait un petit point d'histoire locale curieux à élucider. Qu'il s'en soit vanté plus tard, à l'heure du succès de Kékulé, c'était une petite faiblesse bien naturelle chez lui; mais je verrais dans les premières démarches une impardonnable inconséquence scientifique. En conformité avec ses principes, Stas ne pouvait avoir aucune considération pour les théories dont Kékulé s'était déjà fait l'apôtre [voir les curieuses déclarations qu'il fit à propos de travaux, excellents d'ailleurs, de Louis Henry dans notre biographie de ce dernier (Annuaire de l'Acad. de Belgique, 1913)].

<sup>(3)</sup> Généralement, dans l'Enseignement supérieur de l'État belge, un professeur est d'abord « extraordinaire » pendant quelques années.

attirance viennent-ils là? Le fait, quel que soit son motif, implique chez le jeune professeur, qu'aucune découverte importante ni aucun Mémoire particulièrement remarquable ne recommande, des qualités brillantes de chef d'école.

Il commence bientôt la publication d'un Traité de Chimie organique. Celui de Gerhardt a déjà vieilli, puis il est trop descriptif et volumineux. Kékulé trouve dans ce travail un thème excellent pour coordonner ses idées; c'est ainsi que la rédaction de la partie relative aux dérivés aromatiques fait naître l'admirable conception de la chaîne benzénique. Le professeur a ouvert la voie au savant. Le premier volume paraît en 1861 (la préface est datée de 1854), le second en 1866. L'Ouvrage n'est pas fini, mais toutes les questions intéressantes y ont été traitées. Pourquoi continuer? Le troisième volume n'est publié qu'en 1882; encore Kékulé s'est-il adjoint des collaborateurs pour un travail qu'il regarde peut-être avec raison comme fastidieux et tout à fait inutile. L'Ouvrage en est resté là. Mais en quoi cela pouvait-il atteindre les deux premiers volumes, qui avaient eu leur heure de très grande vogue?

Les succès mondains suivent d'ailleurs les autres. Arrivé à Gand avec une valise, logé dans un appartement d'étudiant, le jeune professeur, qui n'a pas tardé à parler un français très convenable, épouse une jeune fille riche et de la plus belle société gantoise.

En 1864, il est nommé associé de l'Académic royale de Belgique. L'Académie lui appartient. Il faut voir les éloges que les rapporteurs décernent au moindre travail du plus modeste de ses élèves, tandis que les mêmes rapporteurs sont, pour Louis Henry par exemple, d'une froideur significative. L'influence déborde pourtant de Gand et gagne Louis Henry à Louvain. Kékulé a chez lui un jeune chimiste allemand, catholique et besogneux; bien vite il le case comme préparateur à l'Université catholique de Louvain.

Cependant, il quitte Gand en 1867; immédiatement le feu de paille s'éteint; le laboratoire se vide complètement; ce professeur, plus brillant que profond, ne laisse pas trace de son passage.

Et lui-même, dans l'institut splendide qui l'attend à Bonn, va commencer une nouvelle vie. Encore une fois, ce n'est pas lui qui va nous donner un exemple de l'organisation et de la méthode de ses compatriotes. C'est un impulsif et un imaginatif; on le croirait d'une autre race s'il n'entrait pas dans sa manière de concevoir les choses cette part de rêve qu'il a lui-même dévoilée.

Car les découveries de Kékulé n'ont pas leur source dans l'expérimentation. Il est extrêmement habile et il a trouvé dans l'expérience une formation excellente de son esprit. Cependant, sans son apostolat en faveur de la valence, sans la conséquence brillante et féconde qu'il a su en tirer pour cette création admirable de la chaîne benzénique, il ne serait peut-être pas sorti, avec ses seuls travaux de la boratoire, d'une très honnête moyenne.

On nous l'a dépeint parfois comme un ambitieux; à ses heures de succès, pendant les belles années de sa jeunesse à Gand, il en a peut-cère eu les apparences; on nous le dit et nous le croyons. Et cependant, une fois installé à Bonn, cet homme si remarquablement doué n'aurait eu qu'à parler pour faire éclore des travaux dans un pays où on les fait toujours nombreux, et se créer ainsi une seconde réputation qui aurait pu faire envie à beaucoup de ses collègues allemands. Au lieu de cela, soit scepticisme, soit indifférence, il se prive de ces faciles succès; il semble changer de personnalité en même temps que de résidence, et ce soi-disant ambitieux se condamne à la médiocrité.

Parmi les savants que nous appellerons plus loin les professeurs de 1860, un autre chimiste s'impose à notre attention : c'est Wurtz. Mais, bien que français de cœur et d'âme, il est aussi méthodique, aussi prudent, aussi persévérant que Kékulé est imaginatif, fougueux et fantaisiste. Rien de français dans l'œuvre de ce Français mâtiné d'Allemand, né à Strasbourg, mais de souche quelque peu allemande à ce qu'il semble, dans un milieu luthérien, d'un père pasteur. Vrai Alsacien, foncièrement fidèle jusqu'à son dernier jour et à travers tous ses malheurs à sa vraie patrie, mais ayant travaillé toute sa vie

à la diffusion, sur le sol français, d'une science qui n'a rien de français parce qu'elle vise un système, et que les savants qui ont laissé un nom dans cette nation privilégiée n'ont jamais recherché que ce que Lavoisier appelait des vérités éternelles.

Wurtz est né le 26 novembre 1817; il est donc de 12 ans l'aîné de Kékulé; on ne le croirait pas, à comparer leurs œuvres. Il reste jusque l'âge de 26 ans dans sa ville natale, y poursuivant ses études médicales avec une louable application, et tout en devenant en même temps préparateur, puis chef des travaux de chimie. Reçu docteur en médecine le 13 août 1843, il fait un séjour d'un an chez Liebig, à Giessen, puis se rend à Paris où, en 1845, il devient préparateur de Dumas. Sa carrière se terminera dans la capitale, le 12 mai 1884, après avoir gravitous les degrés de la hiérarchie scientifique. En 1847, il avait été reçu à l'agrégation; sa thèse portait « sur les corps pyrogénés ». En 1849, il remplaçait Dumas dans le cours de Chimie organique à l'École de Médecine, et devenait professeur en 1853.

Ch. Friedel, élève et successeur de Wurtz, a consacré à son maître une étude (¹) qui, outre qu'elle nous fait aimer cette personnification du devoir, est pour nous un précieux document d'histoire. Un point nous y a souvent frappé, c'est que le nom de Gerhardt s'y trouve à peine mentionné. Wurtz est l'élève de Dumas. Mais quelle filiation il y a-t-il entre le maître et lui? Par quel côté, sous quel aspect, l'un a-t-il développé, perfectionné, ou seulement continué l'autre? Nous avouons ne pas le voir.

Cependant, une succession splendide allait s'ouvrir en France. Le malheureux Gerhardt mourait en 1856 à l'âge de 40 ans, dans toute la vigueur de son génie turbulent. Il mourait sans héritier. Wurtz avait 39 ans; il s'était signalé par des travaux de grand mérite: par ses 'analyses nombreuses de Mémoires étrangers, publiées dans les recueils français, il s'était acquis un renom d'érudition. Entre les mains attentives et respectueuses de Wurtz. l'œuvre de Gerhardt allait se développer, on peut presque dire normalement.

<sup>(1)</sup> Bulletin de la Soc. chimique de Paris, année 1885.

Nous avons trouvé et nous trouverons le nom de Wurtz mêlé à tous les problèmes d'expérimentation qui ont jeté les bases de la Chimie organique. Ce sont ces belles recherches sur les composés cyaniques (toujours si fécondes dans la première moitié du xixe siècle) couronnées par la découverte des ammoniaques substituées (vers 1849), ces travaux sur l'alcool amylique et les radicaux mixtes (vers 1855), sur le glycol (1856), l'acide lactique (1859), l'hydrate d'amylène (1863). Mais dans ces quelques travaux, choisis comme les plus importants dans l'œuvre de l'éminent savant, nous ne verrons pas sa personnalité occuper le premier plan. Sa nature se manifeste autrement. En 1883, tout à la fin de sa longue carrière de chercheur, dans une conférence qu'il fait sur l'aldol (1), il signale qu'en travaillant ce sujet pendant 10 ans il a voulu donner « à ceux qui l'entourent et le suivent un exemple de constance et de fidélité à la science ».

Wurtz se recommande encore à notre attention par ses recherches sur les applications de l'hypothèse d'Avogadro et Ampère à la Chimie organique, et les discussions qu'il eut à soutenir sur ce point avec Henri Sainte-Claire Deville. Nous voyons là le chef d'école de même que dans ses divers exposés (²) de l'histoire de la Chimie. Nous reviendrons ultérieurement sur ces différents aspects sans oublier que, dans les questions fondamentales, Wuriz aussi bien que Kékulé ne sont pas des initiateurs (³) : ils n'ont fait que continuer l'œuvre de Gerhardt.

<sup>(</sup>¹) Conférences à la Société chimique en 1883-1886. Paris, Bureau des deux Revues, 1886, p. 23.

<sup>(°)</sup> Leçons de Philosophic chimique. Paris, 1864; Théorie atomique (Bibl. scient. intern., Paris, vers 1879); Introduction au Dictionnaire (mai 1868) Paris; 1874.

<sup>(3)</sup> A en croire le Liber Memorialis de l'Université de Gand (Gand, Vanderpoorten, 1913), Kékulé est « le créateur de la Chimie organique telle que nous la concevons aujourd'hui ». Rien que cela! Et le biographe envoie à sa victime ce pavé de l'ours : « Le nom de Kékulé brillera éternellement parmi ceux des plus grands génies dont s'enorgueillit l'humanité savante » (t. II, p. 157).

## III. — Les Mémoires de Kékulé et de Couper.

Les deux Mémoires dans lesquels Kékulé expose ses idées sur la valence ont été écrits après son séjour à Londres, tandis qu'il était à Heidelberg.

Le premier est intitulé « Sur les combinaisons dites conjuguées et la théorie des radicaux polyatomiques (¹) ». Il date de la fin de l'année 1857. L'auteur y adopte les poids atomiques de Gerhardt; mais, probablement pour éviter à ses lecteurs la confusion (²), il emploie les symboles barrés pour l'oxygène et le carbone. Il tend à ramener les combinaisons conjuguées aux mêmes types que les autres. Sans insister sur ce point, signalons seulement les notions relatives à la valence.

Les éléments sont classés d'après leur atomicité ou basicité:

1° H, Cl, Br, K 2° O, S 3° N, P, As;

en même temps, il cite en note le carbone tétravalent, mais il reviendra plus tard sur ce sujet.

Il parle aussi de l'atomicité des radicaux. Dans CH¹, la présence du radical CH³ n'est que « shématique », car on ne peut faire de dérivé méthylique avec le formène. Le chlorure de méthyle est le chlorure d'un radical monoatomique; le chloroforme est le chlorure d'un radical triatomique. On voit que, concernant cette atomicité des radicaux, les idées sont les mêmes que celles d'Odling; elles sont plus complètes et plus nettes chez ce dernier. Au contraire, l'atomicité des éléments nous paraît mieux formulée chez Kékulé que chez ses prédécesseurs.

Cette première Note provoqua-t-elle un échange de vues avec ses correspondants anglais? Nous n'avons aucun renseigne-

<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. GIV; fascicule distribué le 30 novembre 1857.

<sup>(2)</sup> Lehrbuch d. org. Chem., t. I, p. 100. Erlangen, 1861.

ment sur ce point, mais Kékulé, dans son second Mémoire (1), a soin d'attirer l'attention du lecteur sur l'origine de ses idées. Il signale que la plupart ne lui appartiennent pas; il reconnaît ce qu'il doit à Willamson, Odling, Gerhardt, et surtout à Wurtz. « Bien que ce dernier n'ait pas formulé nettement sa pensée, il est facile de la lire entre les lignes de ses travaux classiques. »

Ce Mémoire « Sur la constitution et les métamorphoses des combinaisons chimiques et sur la nature chimique du carbone » ne donne évidemment pas ce que promet son titre. Nous avouons ne pas y voir beaucoup d'idées significatives; les types règnent toujours en maîtres, et comment, avec eux, faire naître la direction définitive des constitutions? L'auteur y développe des considérations sur des réactions d'addition qui précéderaient, d'après lui, les doubles décompositions. Il est net, pourtant, au sujet de l'atomicité du carbone; il en fournit une série d'exemples:

Pour les composés contenant deux atomes de carbone, deux valences sont utilisées à la réunion de ces deux éléments carbonés, et Kékulé établit la formule générale des carbures  $C^n H^{2n+2}$ .

Mais l'auteur ne peut se dégager des formules typiques qu'en une seule série d'exemples (2). Et quelques considérations qu'il rapporte en une Note (3) nous semblent assez significatives :

« On se sert généralement pour l'acide acétique de la formule  $\frac{\mathbb{C}^2\Pi^3\,\Theta}{H}$   $\stackrel{?}{\rightarrow}$   $\Omega$ : la formation à partir de l'acétonitrile (de même que la transformation du chloroforme  $GH^{III}$ ,  $GI^3$  en acide formique) conduit à la formule  $\frac{\mathbb{C}^2\Pi^3}{H}$   $\stackrel{?}{\rightarrow}$   $\Theta^2$  comparable à l'acide

<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CVI, p. 129. Le fascicule a été distribué le 19 mai 1858.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 173.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 15..

métaphosphorique. Enfin une série de décompositions donnent naissance à de l'acide carbonique ou à une autre autre combinaison du radical GO '. Par conséquent, l'acide acétique peut être considéré comme (voir Mendius, Annalen, t. GIII, p. 80):

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \frac{\mathcal{C}Q''}{H} \left( \cdot \cdot \right) \\ \text{H} \end{array} \left( \cdot \cdot \right) \\ \begin{array}{c} \text{C6 H}^5 \\ \text{S}\Omega^{2''} \\ \text{H} \end{array} \right) \cdot O$$

il paraît alors analogue à l'acide sulfobenzolique (c'est l'acide carbométhylique). Wanklyn a découvert récemment la remarquable formation d'acide propionique par l'action de l'acide carbonique sur le sodium éthyle; elle peut être interprétée comme la formation d'acide sulfobenzolique par l'action d'anydride sulfurique sur le benzol (1) ».

Nous savons (²) que ce rapprochement a déjà été fait par Kolbe en 1843. On voit combien il est instructif, et l'on peut s'étonner qu'il n'ait pas été mieux mis en valeur par Kékulé.

Le Mémoire de Kékulé avait paru le 19 mai 1858; le 14 juin, Dumas présentait à l'Académie des Sciences de Paris une Note d'un chimiste anglais, A. Couper, intitulée : « Sur une nouvelle théorie chimique (3) ».

Sans nous arrêter à la distinction entre l'affinité de degré et l'affinité élective, signalons que celle-ci se caractérise comme suit pour le carbone :

- « 1º Il se combine avec des nombres d'équivalents égaux d'hydrogène, de chlore, d'oxygène, de soufre, etc., qui peuvent se remplacer mutuellement pour satisfaire son pouvoir de combinaison.
  - » 2º Il entre en combinaison avec lui-même.
- » Ces deux propriétés suffisent, à mon avis, pour expliquer tout ce que la Chimie organique offre de caractéristique. Je crois que la seconde est signalée ici pour la première fois. A mon

 $<sup>(^1)</sup>$  La plupart des arguments invoqués ici n'appartienment pas à Kékulé; nous reviendrons sur cette question au Chapitre XV.

<sup>(2)</sup> Voir Chapitre XI, § 1, au début.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., t. XLVI, 1858, p. 1157.

avis, elle rend compte de ce fait important et encore inexpliqué de l'accumulation des molécules de carbone dans les combinaisons organiques. Dans les composés où 2, 3, 4, 5, 6, etc. molécules de carbone sont liées ensemble, c'est le carbone qui sert de lien au carbone.

» Ce n'est pas l'hydrogène qui peut lier ensemble les éléments des corps organiques. Si, comme le carbone, il avait le pouvoir de se combiner à lui-même, on devrait pouvoir former les composés H¹Cl¹, H6Cl², H8Cl8.

» En ce qui concerne l'oxygène, j'admets qu'un atome de ce corps en combinaison exerce une affinité puissante sur un second atome d'oxygène, qui lui-même est combiné à un autre élément. Cette affinité est modifiée par la position électrique des éléments auxquels se sont respectivement attachés les atomes d'oxygène. Les développements qui vont suivre feront comprendre cette pensée.

» La puissance de combinaison la plus élevée que l'on connaisse pour le carbone est celle du second degré, c'est-à-dire 4.

» La puissance de combinaison de l'oxygène est représentée par 2.

» Toutes les combinaisons du carbone peuvent être ramenées à deux types. L'un deux est représenté par le symbole

n CM4:

l'autre, par le symbole

$$n \in M^1 - m M^2$$
,

où m est < n, ou bien n CM $^4 + m$ CM $^2$ , où n peut devenir nul. On peut citer comme exemple du premier type les alcools, les acides gras, les glycols, etc.

» Les alcools méthylique et éthylique seront représentés par les formules

Extrayons encore de la Note de Couper quelques for-

mules:

» On peut voir d'après cette théorie que, dans la constitution des acides organiques du premier type, la présence de deux atomes d'oxygène combinés ensemble de manière que tous les deux sont attachés directement au carbone et situés près de l'oxygène négatif, c'est-à-dire de l'oxygène qui entraîne avec lui l'oxygène constitué dans un état électropositif par sa combinaison avec un atome d'un élément relativement électropositif; que la présence, dis-je, de ces atomes d'oxygène est nécessaire pour que l'oxygène négatif se trouve dans cet état électrique qui donne aux corps les propriétés généralement désignées par le nom d'acides. »

Cette Note de Couper nous apporte des précisions que les Mémoires de Kékulé ne nous ont pas données. Il est impossible que l'un soit la copie de l'autre, ni que l'un ait inspiré l'autre; mais ils sortent de la même source.

Cependant, combien Couper, resté plus près de la source, réalise mieux que son compétiteur allemand ce que nous indiquons au début de ce Chapitre! il dissèque la molécule, et rien des types ne subsiste dans ses formules. S'il avait pu adopter un poids atomique de l'oxygène conforme au nôtre, aucune différence ne serait à signaler entre nos formules et les siennes.

Kékulé devait rester, pendant une dizaine d'années encore, irrémédiablement rivé aux types. Pourquoi l'aldéhyde et le chlorure d'acétyle, par exemple, appartiennent-ils au type hydrogène, tandis que l'acide acétique est rattaché au type de l'eau? Quelle pari d'artificiel cette distinction ne contient-elle pas ?

Prenons un exemple. L'auteur cherche à représenter les pro-

priétés de l'acide acétique; il expose celles-ci de manière à satisfaire les critiques les plus exigeants :

1º Un hydrogène à fonctions spéciales

G2 H3 ⊕ . H;

2º Réaction notamment de PCl3:

 $3^{\rm o}$  Réactions permettant de dégager  $\rm CO^2$  et  $\rm CH^{\rm o}$  :

la notation typique de ces deux dernières formules est la suivante :

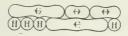
$$\begin{array}{c} CH^3 \\ C''\Theta \\ H \end{array} \bigg | \Theta,$$

et c'est ainsi que nous tombons dans l'artificiel, dès que nous prétendons approfondir.

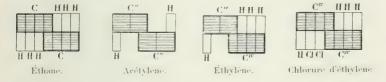
3º La formation de l'acide acétique à partir de l'acétonitryle est exprimée par  $\frac{\mathbb{C}_{+}\mathbb{C}H^{3}}{H}$   $\left\{ \Omega^{2} \right\}$  et, en résumé, la formule rationnelle qui, à ses yeux, représente le mieux les propriétés de l'acide acétique est la suivante :

qui dérive soit du type 4 H2 + 2 H2 O, soit de 8 H2 O, soit

Notre notation s'est heureusement bien simplifiée depuis 1861. Mais Kékulé aime mieux encore une représentation plus imaginative :



C'est ce que Kolbe appelait les petits pains de Kékulé. Wurtz créait les formules en carrés (1):



Mais lorsque la théorie veut devancer l'expérience, elle ne réussit pas toujours.

Wurtz a fait, en 1863, l'apologie de la théorie des types. Contentons-nous d'un exemple (2). Perkin avait signalé que l'acide lactique est un acide-alcool. Sait-on comment Wislicenus formule cette vérité ? Voici:

$$\frac{\mathbb{C}^{\mathfrak{Q}^{n}}}{H} \stackrel{(C^{2}H^{3})^{n}}{+} \stackrel{(D)}{\oplus} \prod_{i=1}^{n} \stackrel{(D)}{\oplus}$$

<sup>(1)</sup> Conférences de la Société chimique de Paris, 1863, p. 133 et suiv.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 111.

Ne nous étonnons pas, s'il faut, pour expliquer cette formule, toute une page de commentaires.

Cela n'empêche pas la théorie des types d'être un merveilleux instrument d'exposition et de classification! Et simple (1)!

Et si nous avons aujourd'hui le droit de critiquer l'exposé de Wurtz, c'est que lui et l'oligarchie scientifique de son époque et de son école retardaient. Et il nous rapporte lui-même des paroles pleines de bon sens qu'il met dans la bouche de Kolbe (²):

« Un chimiste éminent a dirigé il y a quelques années, contre la théorie des types, des aitaques plus sérieuses au fond que mesurées dans la forme (3). Comment admettre, a dit M. Kolbe, que la nature ait pu s'astreindre à jeter toutes les combinaisons organiques et minérales dans le moule de quatre substances, choisies au hasard : l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammoniaque, et à ne produire en quelque sorte que des variations sur ces quatre thèmes ?

» De plus, quelle liaison naturelle existe-t-il entre la plupart des composés organiques et l'eau, l'hydrogène, l'acide chlor-hydrique? D'après M. Kolbe, ces rapprochements types sont artificiels et arbitraires, et il convient de faire dériver les combinaisons organiques, c'est-à-dire les combinaisons du carbone de l'acide carbonique qui en est la source première. »

Si Kolbe n'a pas été assez mesuré dans la forme au gré de Wurtz, cela ne l'a pas empêché, décidément, de dire d'excellentes choses. Il avait été précédé dans cette voie par Gouper, et c'est ce qui nous paraît donner à celui-ci, dans la question de la valence, une grande supériorité sur son compétiteur Kékulé.

Sa Note des Comptes rendus avait paru en juin 1858; le fascicule de juillet du Philosophical Magazine publiait un Mémoire développant à peu près les mêmes idées, mais où nous trouvons en outre une manifestation significative des tendances de son esprit à l'égard de la théorie des types. Le point de comparaison que cette théorie adopte est foncièrement faux, et elle

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 112.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 113.

<sup>(3)</sup> Ann., t. CXIII, p. 293.

n'explique rien du tout. Décidément Couper ne nous semble pas plus modéré que Kolbe (1).

- « Pourquoi la théorie de Gerhardi est-elle si défectueuse ? Parce qu'elle s'appuie sur un principe ancien, mais vicieux, qui a entravé pendant des siècles la marche de la science. Elle part d'une généralisation et déduit de cette généralisation tous les exemples particuliers. Il est vrai que le type eau existe, mais l'eau n'existe pas à notre connaissance doublée ou triplée, et c'est le principe de cette généralisation qui est essentiellement pernicieux.
- » Il suffit de l'appliquer à la vie courante pour le convaincre d'absurdité. Proposons-nous de systématiser la formation, à l'aide de lettres, des mots qui composent un livre. Nous commencerions par déclarer que nous avons trouvé un certain mot qui va nous servir de type, et dont nous allons, par substitution et double décomposition, faire dériver tous les autres. Avec ce procédé, nous pourrions faire non seulement de nouveaux mots, mais de nouveaux livres, et encore des livres indéfiniment. Nous dirions que ce mot est un admirable terme de comparaison pour tous les autres; on trouverait bien quelques petites difficultés, mais il serait facile de les tourner; nous serions d'ailleurs en face d'une vérité empirique. Le simple bon sens déclarera immédiatement cette méthode absurde. Mais un principe que réprouve le bon sens est philosophiquement faux et scientifiquement une bévue.
- » La méthode sûre et invincible pour atteindre la vérité a toujours été seule et unique. Rejeter toute généralisation, retourner au principe initial et le laisser seul guider notre esprit. C'est dans la science comme dans la vie courante. Pour arriver à la structure des mots, il nous faut retourner en arrière, extraire les éléments indécomposables, les lettres; étudier avec soin ce qu'elles sont et ce qu'elles peuvent devenir. Et Couper cite Descartes, qui n'a pas fait autrement.

<sup>(</sup>¹) Friedel nous dit [Biographie de Wurtz, p. xxv (Bull. Soc. chimique année 1885)] que Couper travaillait au laboratoire de Wurtz lorsqu'il publia ce travail.

Le programme que nous avions tracé au début de ce Chapitre se trouve réalisé; on a dégagé l'atome de carbone comme élément caractéristique, on en a étudié les propriétés, et avec lui on a construit des formules. N'est-ce pas le plan de Couper lui-même ?

La Chimie organique est définitivement constituée; il ne nous reste plus qu'à nous débarrasser de la théorie des types, de cette théorie qui, sans être fausse, est étroite, artificielle et inutile.

Mais avant d'aborder ce sujet, qui nous conduira jusqu'à la chimie contemporaine, il importe d'examiner encore une fois la Table des poids atomiques.

----

## CHAPITRE XIV.

CONSTITUTION DÉFINITIVE DU SYSTÈME CHIMIQUE.

Nous avons étudié dans le Chapitre VIII les modifications que le système chimique avait subies en 1828. Depuis, nous avons perdu de vue ce sujet important, concentrant toute notre attention sur le développement et la constitution définitive de la Chimie organique. Il importe maintenant d'y revenir.

« Les progrès futurs de la chimie générale, avait dit Dumas en 1835, seront dus à l'application des lois observées en chimie organique » (1).

La prophétie du grand chimiste s'était réalisée. « L'idée de substitution, nous dit Odling, est la base de la doctrine moderne des équivalents chimiques ». La substitution est un fait organique. Démontrer par l'histoire la proposition d'Odling, c'est établir le système chimique sur le terrain de l'expérience, en rendant superflue toute intervention d'hypothèses générales.

Pour constater ce résultat, nous étudierons comparativement notre Table des poids atomiques actuelle et celle des équivalents. Nous savons que ceux-ci prétendent baser la constante de poids des éléments sur une simple comparaison que l'on veut empirique. Nous commencerons par examiner les modifications que la Table des équivalentistes a subies depuis 1828 jusqu'en 1860; puis, la confrontant avec la nôtre, il nous sera facile de voir qu'il n'existe guère entre les deux qu'une divergence relative à la constitution de l'eau. Or, les faits relatifs à la substitution ont établi celle-ci d'une manière indiscutable, non pas par l'étude de l'eau elle-même, mais par l'immense documentation réunie par cinquante ans de recherches sur la matière. Si l'on

<sup>(1)</sup> Chimie appliquée aux Arts, 6 vol., t. V, 1835, p. 80.

veut bien alors accorder à la loi des substitutions et à celle de l'homologie la portée qu'elles méritent, on en arrivera à considérer le système des équivalentistes comme indéfendable.

Mais ce qui détruit le système des équivalentistes, ce qui établit le nôtre, ce n'est nullement la loi de Dulong et Petit, pas plus que la loi de l'isomorphisme, pas plus que l'hypothèse d'Ampère et Avogadro. Vouloir que le système chimique ait été construit sur le sable mouvant de lois invérifiables, c'est mal juger une science aussi solide. Nous n'aurons qu'à feuilleter l'histoire pour nous convaincre que le rôle que l'on veut faire jouer à ces lois a été inventé par les professeurs; que sans doute, à certains moments, elles ont pu donner quelques vagues indications très accessoires, mais que la base de nos poids atomiques n'est pas là: mieux que cela, ces lois pourraient disparaître sans que notre système se trouve atteint dans les points fondamentaux, et notamment ceux qui ont été prouvés par les recherches organiques.

#### Les équivalentistes.

Nous avons réuni, dans le Tableau ci-joint, une liste des nombres proportionnels adoptés par Dumas en 1828. Nous avons porté en regard de ceux-ci les valeurs admises vers 1860 par l'école de II. Sainte-Claire Deville (1) et celles de l'ouvrage de Pelouze et Fremy (2), où il y avait divergence. Une dernière colonne est consacrée aux valeurs actuelles.

Les progrès de la Table des équivalentistes depuis Dumas. — Lorsque le chiffre de Dumas a été modifié par Deville, nous l'avons marqué à droite d'un trait. On voit que les divergences sont peu nombreuses; elles n'atteignent pas de principe.

Fluor. — On sait que c'est 19 de fluor et non 9,5 qui équivalent à 35,5 de chlore; ce n'est pas une question d'école.

 $<sup>({}^{1})</sup>$  D'après Debray (Cours élém., 2 vol., t. 1, p. 30. Paris, Dunod, 1870).

<sup>(2)</sup> Tome I, p. 72. Paris, Masson; 6 vol., 1865.

		Nombres proportionnels H - 1.				Poids
	Dumas	Deville		Pelouze et Fr.		atomiques.
Symboles.				(1865).		actuels.
0	8	8				16
Н	1	E				1,008
Cl	35.4	35,5				35,46
1	125,3	127				126,92
Fl	9,35-	*				19,0
S	16, I	16				32.07
Se	39,62	39,75				79.2
N	14.15	14				14,01
Ph	15,67-	- 31	PO5 P (315			31,04
As	37.63-	- 75	As O5 A - C15			74.96
В	21.7 -	- 11				11,0
Si	22,2 -	- 14	Si ()2	21.34	$SiO^3$	28,3
G	6,02	6				12,0
Cr	28,1	26,2				52,0
Mb	47,8	48				96,0
Tu	89,6	92				184,0
Sb	129,0	120	SbO <sup>3</sup>	60	SP3 ()3	120,2
Te	32,2 -	- 65.5				127.5
Au	198,8 -	98.5	$Au^2()$ , $Au^2()^3$			197,2
Pt	97.2	99,5				195,2
Pd	57.17	53				106,7
Ag	1,801	108	AgO. AgCl			107,88
$\mathrm{Hg}_{\cdots}$	202,1 -	- 100				200,6
Cu		- 31.75				63,57
Ві		- 106.43				208,0
Sn	58,8	59				119,0
Pb	106,0	103.5	Pb 0. <b>Pb C</b> l			207,10
Zn	32, 2	33				65,37
Ni	32.07	29.5				58,68
Fe	27.1	28	Fe(), FeCl			55,84
Mn	28,5	27.9				54,93
Al	9,1 -					27.1
Mg	12,6	12	$Mg \cup Mg Cl$			24,32
Ca	20,4	20				40,07
Ba		68,5				137,37
K			KO, KOOH			39,10
Na	23,2	23				23,0

Phosphore et arsenic. — Dumas écrivait en formule atomique P<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>. Le phosphore valait dans ces conditions 31,31.

Pour le nombre proportionnel, il divisait cette valeur par 2. Les formules restaient les mêmes. Les équivalentistes de 1860 ne voient aucune raison pour écrire P<sup>2</sup>O<sup>3</sup>; ils adoptent PO<sup>3</sup>; le poids atomique du phosphore se confond avec son équivalent.

Silicium. — Dumas donnait à la silice la formule Si O³ pour les raisons que nous avons indiquées plus haut. Depuis, on admettait souvent Si O².

Bore. — Dumas avait déterminé les densités de vapeur du chlorure et du fluorure de bore, et avait pris comme poids atomique de cet élément celui de Berzélius divisé par 2. Pour équivalent, il conserve la valeur du chimiste suédois. Les équivalentistes ont écrit par la suite BO³ et BCl³.

Tellure. — Dumas écrivait TeO; depuis, on écrivait TeO<sup>2</sup> comme SO<sup>2</sup>.

Or. — Dumas avait conservé le chiffre de Berzélius correspondant à Au<sup>2</sup> O, comme équivalent aussi bien que comme atome. Les équivalentistes ont dédoublé la valeur de Dumas, car le protoxyde d'or, Au<sup>2</sup> O, et l'acide aurique, Au<sup>2</sup> O<sup>3</sup>, contiennent des quantités d'oxygène qui sont entre elles comme 1 : 3.

Cuiere. — Berzélius avait écrit, en 1818, CuO et CuO<sup>2</sup>; il avait transformé, en 1826, ces formules Cu<sup>2</sup>O et CuO. Dumas adoptait ces dernières (¹). Mais il trouvait probablement plus logique d'écrire en équivalents CuO et CuO<sup>2</sup>, par conséquent il conservait pour l'équivalent le même chiffre que pour l'atome. Les équivalentistes modernes écrivaient les oxydes comme nous, et par conséquent prenaient Cu = 31,75.

Mercure. — Dumas adoptait pour les oxydes les formules Hg<sup>2</sup>O et HgO, comme Berzélius l'avait fait finalement (²). Il ne suivait donc pas en cela le poids atomique 100,1, qu'il donne au mercure d'après la densité de vapeur du métal. Les équivalentistes écrivent les oxydes de mercure comme nous les

<sup>(1)</sup> Traité de Chimie appliquée aux Arts, t. III, p. 477.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 603.

écrivons: leurs poids est donc la moitié du nôtre, puisqu'ils font O=8.

Bismuth. — Berzélius écrit Bi<sup>2</sup>O<sup>3</sup>: Dumas prend la même formule atomique, mais en équivalent il formule Bi O. Les équivalentistes, revenus à la formule de Berzélius, prennent donc pour le métal une valeur qui est la moitié de la nôtre.

Aluminium. — Comme pour le précédent.

Ces indications montrent bien qu'il n'y a pas de différence essentielle dans la manière dont les équivalentistes envisagent les faits. Ils apprécient chaque cas comme Berzélius l'avait fait lui-mème; les raisons qui les guident sont apparemment les mèmes, sauf une différence qui tient à l'oxygène dont ils prennent l'équivalent = 8. D'ailleurs, il y a des divergences dans les écoles; ainsi, nous voyons les unes écrire Sb<sup>2</sup>O<sup>3</sup> et les autres SbO<sup>3</sup>.

Comparaison de la Table des équivalentistes avec la nôtre. — Dans le Tableau ci-joint, nous avons inscrit en caractères gras les chiffres qui doivent être doublés pour correspondre à nos poids atomiques. Tous les oxydes des éléments ainsi indiqués sont représentés pour les équivalentistes par des formules identiques aux nôtres. Leurs formules des chlorures diffèrent des nôtres. Les chiffres qui ne sont pas en caractères gras correspondent à nos chiffres actuels; les oxydes de semblables éléments ont des formules différant des nôtres, tandis que les chlorures concordent.

Parmi les métaux, l'argent et les métaux alcalins sont seuls dans ce dernier cas. Nous nous souvenons que Berzélius, sans ignorer la donnée des chaleurs spécifiques, avait préféré prendre en considération l'analogie existant entre l'argent et le plomb. Il écrivait Ag O et Ag Cl². Les équivalentistes sont restés fidèles à cette manière de voir. Les considérations sur les métaux alcalins sont du même ordre. Ajoutons que ces modifications apportées par les atomistes aux poids de l'argent et des métaux alcalins ne l'ont été que vers 1860.

On voit donc que, si l'on excepte ces derniers, il n'y a qu'une seule divergence entre la Table des équivalentistes et la nôtre; elle tient à la composition moléculaire de l'eau. La règle de simplicité avait fait adopter à Dalton la formule HO; Berzélius, se laissant guider par les volumes gazeux entrant en combinaison, écrit H<sup>2</sup>O. Mais Dalton et Gay-Lussac rejettent ce rapprochement, et restent fidèles au principe de l'équivalence pur et simple; ce scepticisme, justifiable en 1815, ne l'était plus en 1860; c'est ce que nous avons à démontrer.

#### II. — La substitution et l'homologie, lois fondamentales des proportions chimiques.

En 1832, nous avons vu Dumas essayer de baser le système chimique sur l'hypothèse d'Ampère et Avogadro; mais dès qu'il a voulu appliquer cette hypothèse aux cas les plus simples, l'expérimentation lui a fourni des résultats tels qu'il n'a pas hésité à déclarer que le mot *atome* devrait être rayé du vocabulaire chimique.

Les essais avaient été pratiqués sur dix éléments: l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le mercure. L'un d'eux, le mercure, conduisait Dumas à des conséquences qu'il a à peine soutenues; trois autres l'amenaient à des résultats en discordance avec tous les rapprochements les plus légitimes; c'était plus qu'il n'en fallait pour justifier l'attitude du savant français.

Or nous constatons qu'une école s'est formée lentement qui vient nous déclarer vers 1860 que ces quatre éléments constituent autant d'anomalies, que l'hypothèse d'Ampère et Avogadro (qu'elle est déjà bien tentée d'appeler une loi) s'applique en général à tous les corps simples et composés.

Mais quelle est la cause de ce revirement? Dira-t-on que la documentation s'est étendue? Il est vrai que depuis on a pu classer les molécules gazeuses en mono et polyatomiques; des déterminations physiques variées ont étayé ces classements ou sont à la veille de le faire. Gependant, ce ne sont à vrai dire que des hypothèses soutenant d'autres hypothèses, nous apportant la vraisemblance, non pas la certitude. La raison de l'évolution des idées n'est évidemment pas là. Il faut la chercher dans

la Chimie organique. C'est dans ce domaine que la densité de vapeur, déterminée pour de nombreux jalons pris dans l'immense empire du carbone, a fourni une constante, le volume moléculaire, qui a pu être généralisée.

Mais, si l'on a pu trouver en Chimie organique tant de composés capables de vérifier l'hypothèse d'Avogadro et Ampère, c'est que la constitution, ou tout au moins la grandeur moléculaire de ces composés, étaient connues avec certitude. Cette certitude nous venait de faits nouveaux, inconnus en 1832, la substitution, avec son corollaire l'homologie.

La loi des séries homologues fixe avec certitude le poids atomique du carbone. — Nous savons par exemple que, dans la série acétique de formule générale  $C''H^{2n}O^2$ , la valeur de C'' s'augmente d'une unité lorsqu'on s'élève d'un degré. De nombreux arguments, tant synthétiques qu'analytiques, rendent ce fait indiscutable. Ajoutons que toutes les séries homologues sont dans le même cas. Dans l'immense domaine du carbone, avec les méthodes variées que nous possédons, on peut passer d'un composé C'' à un autre  $C''^{-1}$  ou  $C''^{+1}$ , et, jamais une seule fois, on n'a pu fixer ou enlever une quantité de carbone qui soit inférieure à 12. L'activité de tous les laboratoires du monde est telle que, si une loi de ce genre pouvait être fausse, elle ne résisterait pas un mois à l'expérimentation, et voilà près de 70 ans qu'elle a pris place dans la science.

Le carbone ne se fixe ou ne s'enlève jamais par 6, mais toujours au moins par 12. Il est impossible de prendre le premier chiffre comme équivalent, à moins d'admettre que dans toutes nos réactions, tant analytiques que synthétiques, il intervienne une loi encore inconnue qui force cet élément à agir toujours par deux atomes ou équivalents (1). Cette hypothèse, actuellement indéfendable, pourrait modifier notre philosophie chimique, mais non pas, dans ce cas au moins, notre système.

<sup>(1)</sup> Nous disons atome ou équivedent parce que, au point de vue moderne, il ne peut exister entre les deux mots qu'une divergence tenant à une conception philosophique étrangère à la science expérimentale.

Prenons donc la loi de Gerhardt, sinon comme une vérité de la nature, au moins comme une vérité de système, vérité relative, mais l'une des plus fortes de la science; elle ne doit rien à une hypothèse ou à une idée préconçue quelconques; c'est une simple constatation; l'esprit classificateur de Gerhardt l'a saisie au milieu de la complexité des équations que la science avait accumulées jusqu'à son époque; il en a fait le principe le plus solide de classification.

Les lois de substitution fixent avec certitude les poids atomiques des éléments qui entrent dans les composés carbonés. — Le nitryle acétique n'est qu'un dérivé de substitution du méthane. La loi des séries homologues n'est que le corollaire d'une autre plus profonde et plus générale, la loi des substitutions qu'illustrent les faits les plus importants de la Chimie organique.

Si la chloruration du méthane se fait en quatre phases successives, et qu'entre les quatre dérivés de chloruration il n'a jamais été possible d'en découvrir d'autres, c'est bien qu'il n'y a dans le méthane que quatre équivalents d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par quatre équivalents de chlore, le chlore étant représenté par 35,5. De même le phosgène doit être formulé CO Cl² et non pas CO Cl, car le chlore qu'il contient peut entrer en réaction dans deux phases successives.

Des considérations du même ordre s'appliquent au poids atomique de l'azote, mais il nous suffira de faire valoir quelques-unes de celles qui sont relatives à l'oxygène; elles s'appuient sur les constatations expérimentales qui ont fondé la Chimie organique.

Williamson a prouvé que l'alcool est de l'eau substituée; qu'elle participe cependant encore de ses propriétés; que, en partant de l'eau, on peut faire en première phase de l'alcool et en seconde phase de l'éther. Gerhardt a administré la mème preuve pour l'acide et l'anhydride acétiques. Si l'hydrogène contenu dans l'eau peut subir deux substitutions successives, c'est qu'il y en a deux atomes et que par conséquent O = 16 pour H = 1.

Mais ce n'est là qu'un exemple isolé; les preuves se sont multipliées et elles sont aussi variées que nombreuses. L'oxygène peut en effet substituer et être substitué. L'oxydation de l'alcool a réellement joué dans ce sens un rôle important dans l'histoire. Nous savons que le phénomène passe par deux phases successives : il se forme d'abord de l'aldéhyde, puis de l'acide, et nous représentons les phases successives de la réaction par les trois formules suivantes :

- CH<sup>2</sup>OH = COOH;

nous ne pouvons enlever moins de  $H^2$  à l'alcool, et sur l'aldéhyde nous ne pouvons fixer moins de O=16. L'acide lampique aurait du être le premier degré d'oxydation de l'aldéhyde, à l'époque où l'on supposait qu'il existait entre elle et l'acide acétique une différence de  $O^2$ . Mais l'acide lampique n'a jamais éclairé qu'une chose, la fausseté du système chimique sur lequel s'appuyait son existence imaginaire.

La substitution de l'oxygène organique par d'autres éléments conduit à la même conclusion. Chaque fois que la substitution provoque le départ de l'oxygène seul, il est toujours remplacé par deux atomes de chlore ou deux atomes d'hydrogène.

Tous ces faits démontrent qu'un système chimique rationnel doit prendre 16 pour l'équivalent de l'oxygène, qu'aucun fait aujourd'hui connu ne peut motiver le choix de la constante 8. La distinction entre « équivalentistes » et « atomistes » est inexistante aujourd'hui.

Il importe d'examiner les causes qui l'ont annihilée : sont-ce les hypothèses générales plutôt que les lois dont nous venons de déterminer l'influence historique?

# III. — Les professeurs de 1860 et le rôle historique des hypothèses générales.

Dans le Chapitre précédent, en donnant quelques indications biographiques sur les deux savants qui ont le plus contribué à la diffusion de la notion de la valence, nous avons fait allusion à la direction assez spéciale que la science avait prise à la mort de Gerhardt. Les principaux acteurs disparaissaient de la scène : Williamson ne s'occupait plus guère de chimie pure, non plus que Frankland; Wurtz et Kékulé allaient jouer les

premiers rôles. La théorie des types, qui exprimait d'une manière très étroite des faits exacts, jouissait à ce moment d'un succès aussi éblouissant qu'artificiel. Ayant contribué dans une certaine mesure à ce succès, les dirigeants en furent grisés. Ils devinrent des apôtres, mais très malheureusement ils voulurent aussi faire de l'histoire.

En reprenant point par point les faits de l'établissement des poids atomiques, en indiquant toutes les tergiversations auxquelles ces recherches avaient donné lieu, en montrant la simple vérité avec ses lacunes et ses faiblesses, Wurtz n'eût pas été lui-même, il n'eût pas été de son temps. On croyait à une science nouvelle. Un thème séduisant se présentait : voir les poids atomiques, non pas comme ils ont été établis dans la réalité historique, mais comme on aurait dû les établir. On avait assez discuté, il fallait pouvoir répondre à toutes les objections en invoquant une grande loi. Plus de ce sentiment que Dumas attribue si judicieusement à Berzélius. La science a ses dogmes. On ne les discute pas. On travaille à les vérifier. Les faits qui ne sont pas conformes sont des anomalies; voilà tout.

En attribuant cet état d'esprit à l'école de Wurtz vers 1860 nous pourrions craindre d'être taxé d'exagération. Mais toute la discussion de l'auteur de la « théorie atomique » avec Sainte-Claire Deville est-elle autre chose que la lutte des principes contre l'expérience? E' de quel côté sont donc les adeptes de cette vérité féconde énoncée par Claude Bernard qui défend à l'expérimentateur de se laisse guider par des idées philosophiques?

On prétend et l'on enseigne que la Chimie est basée «ur des conceptions. Deville, le grand Deville, est, on veut bien le reconnaître, « expérimentateur habile » mais un « esprit prudent, ennemi des idées générales » (¹). La vertu de prudence est devenue presque une tare. Berthelot est « un adversaire plus sérieux, mais dont l'esprit philosophique refuse d'admettre les hypothèses sur lesquelles est fondée la théorie atomique » (²). Dans un livre allemand qui a eu beaucoup d'éditions nous trou-

<sup>[4]</sup> E. Grimaux, Ch. Gerhardt, sa viv et son wuvre, p. 733. Paris; 1900.
[5] Ibid.

vons que « le développement que la Chimie théorique a pris depuis a changé complètement cela. Les hypothèses d'Avogadro et de Dulong et Petit ont été reconnues comme les fondements de la détermination des poids moléculaires » (†).

Une science qui est basée sur des hypothéses perd son titre de science expérimentale. Notre système a-t-il vu le jour en 1860, a-t-il été seulement remanié à cette époque d'une manière fondamentale? Ou bien est-il réellement le résultat des recherches exécutées pendant la première moitié du xix<sup>e</sup> siècle?

S'il pouvait être démontré que notre système n'a pas été révolutionné par les professeurs de 1860, leur paradoxe aurait vécu. Mais les questions de ce genre ne peuvent pas toujours être tranchées nettement; il s'y mèle des nuances d'appréciations, l'assentiment à une manière de voir a été rarement général; il s'est formé des courants d'opinion parmi lesquels il est parfois difficile de distinguer celui qui a conduit à la nôtre.

Nous allons reprendre encore une fois l'histoire pas à pas pour chercher à constater quel rôle effectif ont joué la loi de Dulong et Petit et l'hypothèse d'Avogadro et Ampère dans l'établissement de notre système chimique.

Loi de Dulong et Petit. — La plupart des poids atomiques proposés par Berzélius en 1818 avaient été modifiés par lui en 1826. Dans la première Table, beaucoup de chiffres avaient été adoptés tels par suite d'une prévention contre les sesquioxydes. Gelle-ci avait disparu de l'esprit de Berzélius.

La modification fondamentale est relative au chrome. Les deux oxydes de ce dernier (l'oxyde de chrome et l'acide chromique) contiennent des proportions d'oxygène qui sont entre elles comme 1:2. Berzélius adoptait les formules CrO3 et CrO6. En 1826, on a adopté CrO3 : u lieu de CrO6 pour une raison de basicité, l'oxyde devenait Cr<sup>2</sup>O3.

Les sesquioxydes de manganèse de fer et d'alumine suivaient par raison d'isomorphisme, qui traduit ici l'analogie chimique.

L. Meyer, Théories modernes de la Chimie, 2 vol., t. II, p. 291
 Trad. Paris, Carré: 1887.

La chaleur spécifique n'est invoquée par le savant suédois que comme simple confirmation.

Les cas du cobalt et de l'argent sont déclarés obscurs. La chaleur spécifique conduirait à Ag = 108; Berzélius choisit 216. Le peroxyde cède facilement de l'oxygène, et il le formule pour cette raison Ag O²; il signale aussi les analogies avec le plomb poids atomiques voisins, lune cornée, plomb corné).

Pour le mercure et le cuivre, Berzélius avait hésité en 1818; il avait signalé que sous l'influence des acides les oxydules séparent le métal, ce qui lui paraissait favorable à la formule Cu<sup>2</sup>O. Mais le seul sulfure connu étant le sulfure cuivreux, il choisissait pour lui la formule la plus simple CuS. C'est son principal argument. En 1826, il invoque l'isomorphisme de l'oxyde cuivrique avec l'oxyde ferreux, ainsi que la chaleur spécifique du cuivre et du mercure métalliques; mais les arguments favorables de 1818 viennent à l'appui de la réforme préconisée.

Le cas du bismuth est un peu plus complexe. En 1818, on connaît deux oxydes, le sous-oxyde pourpre dont on n'a pas fixé la composition et l'oxyde ordinaire. Par conséquent, on écrit ce dernier Bi O<sup>2</sup> (1).

En 1833, Berzélius (²) signale que le sulfure bismuthique contient le même nombre d'atomes que l'oxyde bismuthique. Pour avoir quelque indice sur le nombre d'atomes de ce dernier, « nous sommes obligés d'avoir recours aux expériences de Dulong et Petit ». La formule Bi O nous conduit à une chaleur spécifique trop petite d'un tiers, tandis que si cet oxyde est Bi² O³, « le produit est le même que celui des autres neuf corps cités ». Il constate aussi l'analogie du bismuth avec l'antimoine.

En 1835 (3), les compositions des deux oxydes de bismuth sont connues. « Le rapport de l'oxygène qu'ils contiennent respectivement est 2 : 3. L'oxyde qui est la base des sels étant Bi O. l'autre qui est un suroxyde est composé de Bi<sup>2</sup> O<sup>3</sup>. D'après Lugerhjelm, 100 parties de bismuth forment l'oxyde basique

<sup>(1)</sup> Théorie des propriétés chimiques, p. 173. Paris, Méquignon; 1819.

<sup>[2]</sup> Traité, t. IV, p. 633, Trad. française, Bruxelles, Damont; 1833.

<sup>(3)</sup> Théorie de propriétés chimiques,  $\mathbb{R}^{n}$  édition, p. 114. Paris, Didot; 1835.

avec 11.275 parties d'oxygène. L'atome de bismuth pèse donc 886,92, et, comparé à l'hydrogène comme unité, 71,07. La chaleur spécifique de ce métal, déterminée par Dulong et Petit, est 0,0280, et donne le poids de l'atome moitié plus grand. Aussi longtemps que l'oxyde bismuthique était le seul dont on avait déterminé la composition, j'adoptai le résultat tiré de la chaleur spécifique, ou 1330.377 pour le poids de l'atome en considérant l'oxyde bismuthique comme composé de 2 Bi + 3 O, composition analogue à celle de l'oxyde antimonique; mais du moment que la composition du suroxyde de bismuth se trouvait incompatible avec ce poids atomique, il fallait le rejeter. »

C'est l'analogie qui a eu raison de toutes ces tergiversations : « Depuis que l'on sait que le bismuth suit la série d'oxydation de l'arsenic et de l'antimoine et que l'oxyde bismuthique est composé de deux atomes de métal et de trois atomes d'oxygène, on en a tiré le poids atomique 1330,377. »

Berzélius avait donc adopté en 1835 les formules Bi<sup>2</sup> O et Bi O, malgré les indications des chaleurs spécifiques, et, en revenant aux formules qui sont restées les nôtres, il a motivé sa nouvelle attitude par des analogies chimiques.

Dans ces conditions, les travaux si importants au point de vue physique, que Regnault (1) commençait en 1840 sur les chaleurs spécifiques, ne pouvaient être particulièrement utiles au système chimique. Le premier Mémoire propose de conformer à ces indications physiques les poids du bismuth de l'argent et du carbone. La proposition n'était pas neuve pour les deux premiers; quant à écrire CO² pour l'oxyde de carbone (²), personne ne pouvait raisonnablement s'y résoudre. En 1849, Regnault détermine la chaleur spécifique des métaux alcalins, confirme celle de l'argent, signale l'isomorphisme de l'oxyde d'argent

<sup>(</sup>I) Ann. de Chim. et de Phys., t. LXXIII, 1840, p. 1; Ibid., 3° série, t. I, 1841, p. 129; Ibid., 3° série, t. XXVI, 1849, p. 261; Ibid., 3° série, t. XLVI, 1856, p. 268; Ibid., 3° série, t. LXIII, 1861, p. 5; Comptes rendus hebdomadaires, t. LV, 1862, p. 887.

<sup>(2)</sup> La proposition de Regnault sur ce point est passée sous silence par la plupart des historiens. Est-ce « par diplomatie » comme dans le cas cité par Cannizaro (Gerhardt et son œuvre, p. 437)?

avec les oxydules de cuivre et de mercure, et l'isomorphisme du sulfate de soude avec le sulfate d'argent.

Cependant, au moment où Regnault faisait sa proposition pour les métaux alcalins, Gerhardt écrivait depuis longtemps  $K^2$  O. Citons non seulement son Précis (1845), mais son Mémoire de 1843 « Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés ». De plus, fait que l'on oublie parfois, il avait doublé tous les poids atomiques de Berzélius, faisant H=1, au lieu de H=0.5.

La lecture du Mémoire de 1843 démontre que Gerhardt n'a pas été guidé par les chaleurs spécifiques. Ses raisons sont plus élevées, ce sont des considérations très générales sur le classement des réactions. Au fond, si l'on veut bien y réfléchir, il ne fait que calquer la formule Az² O sur H² O, mais il est guidé par des raisons profondes de philosophie chimique qui recèlent les phénomènes de substitution, la première application logique de la polybasicité à la Chimie organique, et toutes les découvertes que couronneront bientôt les travaux de Williamson et la mise au jour de l'anhydride acétique.

Cependant, comme nous l'avons dit précédemment, Gerhardt, sous prétexte d'organiser la Chimie organique, désorganisait la Chimie minérale. Il accusait un désaccord entre les deux; ce n'était pas exact : le désaccord existait seulement du côté des métaux alcalins et de l'argent. Il aurait dû se contenter de dédoubler le poids atomique de ces derniers, il aurait respecté l'œuvre de Berzélius et évité aux chimistes beaucoup de discussions, ainsi que des difficultés sérieuses aux historiens.

En effet, le développement normal de la Table de Berzélius de 1833, pour arriver à notre système moderne, impliquait logiquement : 1° le doublement de tous les poids afin de revenir à 11 - 1, au lieu de cette base 11 = 0,5 dont on ne nous avait pas donné la justification philosophique; 2° ensuite, et seulement ensuite, le dédoublement des poids atomiques de l'argent et des métaux alealins.

Mais l'histoire ne suit pas toujours cette logique qu'il nous est si facile de faire valoir après coup. En la suivant dans ce cas, elle aurait donné aux chimistes une occasion exceptionnelle d'utiliser les services de la loi de Dulong et Petit.

Gerhardt, au contraire, vit une discordance entre les poids des dérivés carbonés et de tous les produits minéraux. Encore sous l'empire de l'idée de Dalton, que tous les oxydes répondent à une même formule générale, et comme Berzélius avait admis MO, il adopta M² O. Il écrivit jusqu'à sa mort Ba² O.

Comment les chimistes ont-ils été ramenés au BaO de Berzélius? Les professeurs de 1860 ont donné une réponse à cette question, mais nous ne l'adopterons pas sans la discuter.

On attribue à Cannizaro la réforme que nécessitait l'œuvre de Gerhardt. Le savant italien, qui avait travaillé chez Regnault en 1851-1852, était bien préparé pour appeler l'attention des chimistes sur les discordances pouvant exister entre la Table des poids atomiques et les déterminations de chaleur spécifique.

Il publiait, en 1858, le programme d'un Cours de philosophie chimique fait à l'Université de Gènes. « M. Cannizaro a fait de la théorie d'Ampère le point de départ de son cours de philosophie chimique. » Ainsi s'exprime le rapporteur de ce travail (¹). Et, de fait, il est difficile d'attribuer à une publication de ce genre, quelque importante qu'elle soit, une influence directrice sur la science. Sa tendance est surtout professorale. Elle s'exerçait ici au même titre en faveur de la chaleur spécifique. Citons quelques appréciations à son sujet:

« Mais, comme à l'exemple de Gerhardt, on dédoublait les poids atomiques de tous les métaux, on dut plus tard, surtout après que II. Rose et Cannizaro eurent apporté de nouvelles (?) raisons en faveur de la demande de Regnault, les doubler de nouveau, à l'exception de ceux de l'argent et des métaux alcalins (²). »

« De plus, Cannizaro montrait combien la chaleur spécifique des métaux est un guide sûr pour déterminer leur poids ato-

<sup>(1)</sup> Répertoire de Chimie pure, t. I, p. 205.

<sup>(2)</sup> Ladenburg, Histoire du développement de la Chimie, p. 287. Paris, Hermann.

mique; ceux-ci, après l'initiative de Gerhardt, étaient faux pour beaucoup de métaux (1). »

Voici l'appréciation de Wurtz (2) : « Cette idée de métaux diatomiques a été énoncée pour la première fois en 1858 par M. Cannizaro, qui l'a fondée sur des données physiques; elle a été soutenue et propagée par l'auteur qui a cherché à l'appuver d'arguments chimiques. Parmi ces derniers, nous citerons principalement ceux qui sont tirés de l'analogie de ces métaux avec les radicaux diatomiques tels que l'éthylène, les fonctions que les uns et les autres remplissent dans les combinaisons étant les mêmes. Sans nous étendre sur ce sujet, nous dirons que M. Cannizaro a attribué aux métaux dont il s'agit un poids atomique double de celui que leur assignait Gerhardt, innovation qui a introduit des changements importants dans la notation de ce dernier chimiste. De fait, il en est résulté un nouveau système de poids atomiques qui est en harmonie parfaite avec les données physiques que nous avons mentionnées. Ces dernières sont tirées des lois autrefois découvertes par Dulong et Petit et par Avogadro et Ampère.»

Il y a plusieurs restrictions à faire au sujet de cet exposé. Il nous paraît douteux que Cannizaro ait pu, en préparant son cours, créer un « nouveau » système de poids atomiques. La petite modification apportée au système de Berzélius ne peut justifier à notre avis ce qualificatif. De plus, l'auteur nous dit que le savant italien a fondé sa conception des métaux diatomiques sur des données physiques, et plus loin il nous signale qu'il en « résulte » un système nouveau en harmonie parfaite avec les données physiques.

Wurtz avait traité ce même point d'histoire quelques années auparavant. « L'idée des métaux diatomiques, nous dit-il (³), a été énoncée pour la première fois par M. Cannizaro; elle a trouvé son principal point d'appui dans l'existence des radi-

<sup>(1)</sup> E. von Meyer, Geschichte d. Chemie, p. 288. Leipzig, Veit; 1895.

<sup>(2)</sup> Dictionnaire, 1868. Introduction, p. LXXVI.

<sup>(4)</sup> Lecons de Chimie, p. 42 (Soc. chim. de Paris), professées en 1863. Paris, Hachette; 1864.

caux diatomiques, de nature organique, notion qui a été introduite (¹) dans la science par mes propres expériences. Les radicaux organiques sont les représentants des éléments de la chimie minérale et l'existence des radicaux organiques polyatomiques constitue un argument puissant en faveur de la polyatomicité de certains métaux. Il convient d'ajouter que cette idée de la polyatomicité de certains éléments s'est fait jour dans la science lentement et par degrés. »

Il faut reconnaître que l'argumentation est bien mauvaise : personne ne pensera, sous prétexte qu'il existe des carbures (mieux que des radicaux) octovalents, à chercher un métal qui leur corresponde à cet égard. Mais n'en retenons que l'influence de l'atomicité dans la réforme proposée par Cannizaro. Nous ne serions pas éloigné de considérer cette influence dépassant celle des chaleurs spécifiques : l'atomicité, argument nouveau en 1858, était plus propre à frapper les esprits.

Quoi qu'il en soit, et c'est là le seul enseignement que nous voulions demander à l'histoire, les chaleurs spécifiques n'ont pas réalisé une réforme; elles y ont peut-ètre contribué dans une certaine mesure, comme elles l'avaient fait pour Berzélius. Prétendre que notre système chimique s'appuie sur la loi de Dulong et Petit est, à notre avis, une erreur selon l'histoire. Ce sont les professeurs de 1860 qui l'ont accréditée.

Dans quelques cas isolés, on a été amené à mettre la classification d'accord avec les chaleurs spécifiques. Cependant nous savons aujourd'hui que le carbone, le bore et le silicium sont dissidents, que le phosphore et le soufre ne se conforment qu'avec peine à la loi. Il est curieux que ces soi-disant anomalies se rapportent à des éléments dont plusieurs ont un poids atomique à tous égards indiscutable actuellement. Signalons enfin que l'arsenic et l'antimoine ont été considérés comme triatomiques, notamment par Odling, avant la réforme que l'on attribue à Cannizaro.

 $<sup>^{(1)}</sup>$  Voir plus haut notamment le Mémoire d'Odling où l'auteur considère les radicaux CH3, CH2, CH et C.

Loi d'Avogadro et Ampère. — Nous savons que Dumas a faii en 1832 la première tentative d'appliquer au système chimique les idées d'Ampère. Nous nous rappelons que, malgré les préventions de son esprit, il a été forcé de les abandonner. Cette attitude résulte des faits observés et non pas d'une interprétation erronée sur la valeur des notions d'atome et de molécule. Rien ne s'opposait, si les faits expérimentaux avaient été concordants, à ce que Dumas appelât atome notre molécule, et notre atome demi-atome. Il nous paraît certain, après la lecture attentive de ses travaux, que la difficulté ne gisait pas là pour lui (1).

Curieuse fécondité que celle tant vantée de l'hypothèse d'Ampère et Avogadro, et qui, dès la première expérience, fait verser Dumas dans ce que nous considérons aujourd'hui comme une erreur au sujet du mercure, le conduit pour le soufre et le phosphore à des résultats si extraordinaires qu'il n'hésite pas à proclamer la déchéance de la thécrie atomique. Cependant il n'abandonnait pas complètement les considérations de volumes gazeux, soupçonnant probablement encore là une force utile à la science, bien qu'accessoire (²).

Faire de la chimie avec des axiomes, lui appliquer la méthode un peu ancienne que les philosophes grecs avaient mise en œuvre pour pénétrer les secrets de la nature avait cependant tenté un philosophe-chimiste nommé Gaudin qui inaugurait une série de publications sur la matière par une Note présentée à l'Académie des Sciences en 1832, « Recherches sur la structure

l') Grimaux (Ch. Gerha.dt, sa vie et son œuore, p. 307. Paris, Masson; 1900) nous dit : « La théorie atomique portait en elle le germe de sa destruction, la confusion entre l'atome et la molécule. » Et (p. 308) : « Dumas, mettant en relief ces contradictions, résultant d'une fausse interprétation de l'hypothèse générale d'Avogadro, contribuera plus que tout autre à renverser l'ancienne théorie atomique. »

<sup>(2)</sup> Cannizaro dit au sujet de cette influence de Dumas (Répertoire de Chimie pure, t. I, 1858, p. 202) : « Quoi qu'il en soit, la science est redevable à M. Dumas de l'habitude, aujourd'hui prise par les chimistes, d'accorder une grande importance à la détermination de la densité des vapeurs des corps, pour s'éclairer sur la constitution de leurs molécules. »

intime des corps inorganiques définis (1) ». Une seconde Note (2) intéressante et pleine de réserve s'occupait des questions dont se désintéressait complètement l'opinion. On demandait des faits. Gay-Lussac et Becquerel, appelés à émetire un avis, disaient :

« Quoique l'Académie accucille ordinairement avec une certaine réserve les théories qui ne sont pas appuyées sur des faits nouveaux, néanmoins celle qui est présentée par M. Gaudin repose sur des principes si simples que vos Commissaires ont cru devoir vous en rendre un compte détaillé (3). »

Arrivons à Laurent et Gerhardi; certainement l'hypothèse d'Avogadro et Ampère joue un rôle dans leurs conceptions; dire qu'elle a une influence directrice serait peut-ètre difficile à établir sur des textes. En 1846, dans son Mémoire sur les combinaisons azotées, Laurent s'occupe spécialement des volumes; mais, constatation intéressante, c'est la substitution et l'homologie qui servent d'assises à ses raisonnements (1).

M. Graebe, qui s'est attaché à faire une étude spéciale de l'influence de l'hypothèse d'Avogadro sur le développement de la Chimie (3), signale que H. Kopp, auteur d'une histoire de la chimie publiée en 1840-1847 qui fit autorité en Allemagne, ne mentionne la célèbre hypothèse que dans la discussion du Mémoire de Dumas (1832) et pour se rallier aux conclusions de ce dernier (6). Autre aveu intéressant que nous trouvons dans

<sup>(1)</sup> D'après Graebe, *Journ. f. prakt. Chem.*, nouvelle série, t. LXXXVII, 1913, p. 166.

<sup>(2)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., t. LII, 1833, p. 113.

<sup>(3)</sup> D'après Graebe, *Ibid.*, p. 169.

<sup>(\*)</sup> Ladenburg dit à ce sujet (Histoire du développement, p. 181. Paris; 1909) :

<sup>«</sup> Bien que l'hypothèse d'Avogadro fût le principal critérium dans l'établissement des formules, les résultats fournis n'en étaient pas moins contrôlés par les réactions chimiques, les propriétés physiques, comme les chaleurs spécifiques, les volumes spécifiques, la forme cristalline, etc. » Ce nous paraît une paraphrase assez malheureuse d'un passage du Mémoire de Laurent (veir Chap. X, § II, p. 459): « Nous répondrions volontiers...».

<sup>(5)</sup> Journ. f. prakt. Chem., nouvelle série, t. LXXXVII, 1913, p. 145.

<sup>(6)</sup> Ibid., p. 175.

le Mémoire de M. Graebe, et qui est précieux de sa part, c'est que Williamson, dans ses travaux sur l'alcool et l'éther, ne fait pas mention des idées d'Avogadro et d'Ampère (1), et ne s'est pas occupé de déterminer des densités de vapeur (2).

Mais ce qui nous paraît plus significatif que toutes ces citations, c'est que, du jour où l'on eut reconnu la constitution de l'acide acétique par les expériences à jamais célèbres de Williamson et de Gerhardt, on se trouva à même d'affirmer cette constitution malgré la densité de vapeur. Évidemment celle-ci a pu être bien vite classée comme anomalie; mais si l'on n'avait pas eu comme point d'appui une expérience sans réplique, on discuterait peut-être encore la constitution et la grandeur moléculaire de ce produit fondamental.

Cependant deux jeunes forces venaient, vers 1860, de se manifester dans la science française: Pasteur, dont nous aurons à étudier l'influence dans un prochain Chapitre, fondait la chimie optique; II. Sainte-Claire Deville, la chimie des hautes températures.

La dissociation, l'une des découvertes les plus brillantes, les plus fécondes et les plus solidement expérimentales du xixe siècle s'affirmait tout d'un coup avec une autorité indiscutable. Les combinaisons les plus stables se décomposent partiellement à température élevée en se recombinant par abaissement de température; autrement dit, elles se dissocient. Pour certaines, on peut déterminer la tension de dissociation. Une école brillante se fondait bientôt en France, qui venait apporter à la loi des masses de Berthollet ses exemples les plus nets et les plus instructifs. Et, avant de devenir la base de la mécanique chimique, avant d'exercer sur le développement de la science une influence que subissent encore les maîtres modernes, la notion nouvelle nous apportait de la combinaison une conception élevée, en la comparant à la condensation d'une vapeur.

d'Hadenburg (Histoire du développement de la Chimie, p. 193-199) expose les expériences de Williamson comme venant confirmer les prévisions de Laurent et Gerhardt.

<sup>%</sup> GRALBE, Ibid., p. 189.

En effet, en déterminant la température de la flamme d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène dans ses différentes régions, et, par un dispositif ingénieux, puisant le mélange gazeux dans ces mêmes régions, Sainte-Claire Deville montrait que, plus la température est élevée, plus forte est la proportion de gaz non combinés. Cette température la plus élevée se montre au sommet du cône de distillation; on y trouve 40 à 45 pour 100 d'oxyde de carbone. En s'éloignant de ce cône vers le sommet de la flamme, la température baisse, mais en même temps la proportion d'oxyde diminue jusqu'à atteindre une proportion de 4 pour 100 environ. La flamme est donc comparable à un jet de vapeur, et la combinaison à la condensation.

A cette époque l'attention des chimistes fut appelée à nouveau sur la densité de vapeur du chlorhydrate d'ammoniaque. H. Sainte-Claire Deville fut amené à s'occuper de cette question. Il constatait bientôt que ce sel fournit entre 350° et 1100° une valeur constante correspondant à un volume double de celui prévu par l'hypothèse d'Avogadro et Ampère.

Laurent, nous l'avons vu, n'avait pas eu besoin d'expérimenter pour se faire une religion sur ce point. Les professeurs de 1860 suivaient son exemple. Deville le rapporte lui-même,

non sans une pointe d'ironie (1):

« MM. Cannizaro, Hermann Kopp, et d'autres chimistes après eux, se sont appuyés sur mes propres expériences de dissociation pour supposer que tout corps qui représente 8 volumes de vapeur peut être considéré comme *entièrement* décomposé en ses éléments au moment où l'on a pris sa densité de vapeur.

De perchlorure de phosphore n'a jamais été pour moi l'objet d'aucune recherche particulière. Je peux dire que je ne le connais pas et par conséquent je n'en veux rien dire, persuadé qu'il faut toujours avoir exécuté soi-même ou répété les expériences dont on parle, parce que l'opinion qu'on s'en fait se perd la plupart du temps à la vue des matières qu'on traite et des instruments qui fonctionnent avec elles. Je m'en

<sup>(1)</sup> Leçons sur la Dissociation, professées à la Société chimique, 1864-1865, p. 360. Paris, Hachette; 1866.

tiendrai donc simplement au chlorhydrate d'ammonia que. » L'expérience interprétée rigoureusement aurait conduit à la formule moléculaire  $\frac{NH^3Cl}{2}$ . Laurent y voyait une simple anomalie, elle ne le génait pas, regardant la notion du volume moléculaire comme une règle complaisante. L'école de Wurtz ne l'entendait pas comme cela.

Sainte-Claire Deville admet que la vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque a une certaine tension de dissociation; mais la densité étant constante entre 350° et 1040°, il se refuse à croire que, à 350°, la dissociation est assimilable ici à une séparation complète. Et à la question : «La tension de dissociation du chlorhydrate d'ammoniaque est-elle négligeable à 350° dans le calcul de la densité de vapeur ? » Le « prudent » Sainte-Claire Deville répond : « oui, certainement (¹) ».

La belle expérience de Pebal prouve la séparation de l'acide et de la base dans la volatilisation du chlorhydrate d'ammoniaque. En admettant que l'on puisse les isoler complètement l'un de l'autre, Sainte-Claire Deville fait valoir que cela ne prouverait rien au point de vue quantitatif, la dissociation étant la manifestation d'un équilibre.

En chauffant sous 1000° et dans les mêmes conditions, d'une part et isolément du chlorhydrate d'ammoniaque, de l'autre de l'ammoniaque libre, le sel ne subit aucune décomposition, tandis que la base libre se décompose en ses éléments.

Deville détermine la densité de vapeur d'une série de sels ammoniacaux qui, chose curieuse, donnent tous des indications semblables; ils devraient donc être tous dissociés de la même manière. Et, par exemple, le chlorure double du mercure et d'ammonium à 440° correspond à 8 volumes (équivalentistes), alors que les deux sels formant le sel double devraient donner 12 volumes.

« Il faut, conclut-il, attendre encore les expériences qui nous manquent pour résoudre une question aussi délicate. Dieu merci, cette solution n'est pas indispensable à la marche

<sup>+1)</sup> Loc. cit., p. 365.

de la science. Si elle devait être utile au développement d'une hypothèse qui domine en ce moment la Chimie, comme elle l'a dominée il y a trente ou quarante ans, cette hypothèse ellemème devant passer avant tant d'autres, nous devons travailler sans nous laisser asservir par elle. Il faut admettre les théories sans y croire (1). »

Voici comment M. Graebe apprécie la valeur de l'argumentation du grand savant français : « Quoique Deville soit toujours resté adversaire de la théorie d'Avogadro, c'est lui qui a surtout contribué par ses expériences à la faire adopter (²) ». Jamais on n'avait jugé avec une telle désinvolture le savant que d'aucuns regardent comme le plus grand expérimentateur de la deuxième moitié du xixe siècle.

Sans vouloir tirer une conclusion au sujet des anomalies de densités de vapeurs, rappelons le peroxyde d'azote (ébul. 22°). qui ne prend que vers 1000 la densité normale correspondant à NO2, le bromhydrate d'amylène (ébul. 1130), dont la densité est normale au contraire entre 1500 et 1850, puis accuse une décomposition ou dissociation qui serait complète vers 360°. Le pentachlorure de phosphore occupe un volume trop grand: il est probablement dissocié; la vapeur, normalement incolore probablement, devient jaune plus foncé à mesure que la température s'élève. La densité de vapeur, déterminée dans une atmosphère de trichlorure, a donné des chiffres normaux pour P Cl3, mais Troost et Hautefeuille ont fait remarquer que l'on reporte ainsi sur PCl3 seul toutes les erreurs de déterminations relatives à PCl<sup>3</sup> que l'on considère comme gaz parfait. L'hydrate de chloral a une densité de vapeur correspondant à un mélange d'eau et de chloral anhydre; on peut prouver une dissociation partielle en ce sens, mais il est impossible de trouver la détermination quantitative que réclame Sainte-Claire Deville pour le chlorhydrate d'ammoniaque.

Contentons-nous de mentionner le calomel, Hg<sup>2</sup> Cl<sup>2</sup>, dont la densité de vapeur ne correspond pas à cette formule. On y

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 371.

<sup>(2)</sup> Journ. f. prak Chem., nouvelle série, t. LXXXVII, 1913, p. 190.

admet généralement la dissociation en Hg Cl<sup>2</sup> + Hg, tandis que, d'après Debray, la dissociation dont la vapeur est le siège est trop faible pour expliquer l'anomalie de densité (1).

Nous nous garderons bien de porter un jugement sur ce débat. Cette prétention nous ferait sortir de notre rôle. Peut-être ces expériences seront-elles reprises un jour par des chimistes ayant cette liberté du doute vantée par Claude Bernard. En attendant, ne convient-il pas de se méfier surtout des recherches faites avec la prévention d'un système à défendre? D'ailleurs, pour bien nous convaincre que « la solution n'est pas indispensable à la marche de la science (²) », il suffira de quelques considérations générales.

#### IV. - Conclusions.

Nous avons cherché à établir dans ce Chapitre des points d'histoire, notamment au sujet de la valeur des lois de substitution comparée à celle des « hypothèses fondamentales ». Loin de nous la pensée, assurément, de contester les services rendus par ces mêmes hypothèses.

On sait particulièrement qu'on a pu déterminer avec une exactitude dépassant celle des méthodes gravimétriques le poids atomique de certains gaz en tenant compte des états correspondants. On connaît les beaux travaux de M. Ph.-A. Guye en cette matière. Mais ces applications de haute précision dans quelques cas très simples n'ont rien à voir avec le problème historique que nous avons traité.

On nous dit que la chimie théorique est basée sur la célèbre hypothèse. Nous répudions cette prétention comme historiquement inexacte, sans vouloir contester les services d'ordre secondaire rendus par la conception moléculaire. Il est évident que, dans la Chimie organique, les déterminations de densité de vapeur ont donné de précieuses indications; mais il faut

Encyclopédie chimique de Frémy, - Exposé de quelques propriétés générales des corps, p. 397. Paris, Dunod; 1881.

<sup>21</sup> SAINTE-CLAIRE DEVILLE.

reconnaître que nous avons aujourd'hui des moyens exclusivement chimiques, plus rationnels, plus instructifs et plus féconds, de déterminer les relations de grandeurs moléculaires des composés carbonés. Lorsqu'il intervient un doublement moléculaire dans une réaction, presque toujours la composition élémentaire et l'étude de quelques dérivés suffisent à nous fixer. Les déterminations basées sur l'hypothèse d'Ampère et Avogadro, très utiles et très commodes dans certains cas, sont un instrument dont nous pouvons le plus souvent nous passer (1).

Il y a plus. Tous les chimistes s'occupant des dérivés du carbone sont aujourd'hui convaincus de la validité des densités de vapeur pour déterminer les poids moléculaires. Admettons cependant pour un instant qu'il puisse être prouvé que la lactide, malgré sa densité de vapeur (conduisant à C<sup>6</sup> H<sup>8</sup> O<sup>4</sup>), réponde chimiquement à une formule moléculaire en C<sup>3</sup>. Admettons que cette constatation puisse être faite avec toute la rigueur désirable. Quel est le chimiste qui hésiterait à placer les faits précis de réactions avant les hypothèses générales? D'ailleurs, en quoi cette constatation pourrait-elle porter atteinte à notre système chimique?

Si, de la Chimie organique, nous passons à la chimie minérale, nous ne tardons pas à y trouver quelques exemples attestant que l'hypothèse d'Avogadro et Ampère n'est pas ce principe immuable dont on prétend faire après coup la base de la science.

Le chlorure d'aluminium, entre 218° et  $400^\circ$ , correspond il est vrai à  $\rm Al^2Cl^\circ$ ; mais, à une température plus élevée, la densité

<sup>(</sup>¹) Citons un exemple qui, au premier abord, semble aller à l'encontre de notre manière de voir. La densité de vapeur de la lactide conduit à la formule moléculaire C<sup>6</sup> H<sup>8</sup>O<sup>5</sup>. Louis Henry, qui a fait cette constatation, y a conformé la formule de constitution de ce produit antérieurement considéré comme C<sup>3</sup> H<sup>4</sup> O<sup>2</sup>. Le savant chimiste a confirmé cette déduction par des réactions (Bull, Acad, Belg., 2° série, t. XXXVII, 1874). Il suffit de jeter un coup d'œil sur celles-ci pour se rendre compte de tous les problèmes qui s'y rattachent, du développement qu'ils sont susceptibles d'acquérir, et pour se convaincre que leur étude approfondie conduirait à des conséquences d'une valeur telle que la détermination de la densité de vapeur pourrait être considérée comme de bien peu d'importance dans l'ensemble.

baisse graduellement pour se conformer à Al Cl³ vers 1200° (Nilsonn et Peterson). L'aluminium-éthyle et l'aluminium-méthyle, vers 180° ou 250°, correspondraient au type Al² M⁵, mais la densité descend au tiers par élévation de 200° (Louise et Roux). La densité de l'acétylacétonate d'aluminium à 360° correspond à Al M³ (Combes). Les partisans de l'aluminium triatomique et ceux qui veulent le voir tétravalent ont trouvé, les uns et les autres, matière à confirmer leur manière de voir dans ces expériences.

De belles expériences de Victor Meyer ont démontré que les éléments à molécule condensée sont susceptibles de se scinder par la chaleur. Ces recherches et d'autres ont conduit à une véritable classification des éléments volatils :

Éléments à molécule monoatomique.

Éléments à molécule diatomique non dédoublable.

Éléments à molécule diatomique dédoublable.

Éléments à molécule tétratomique.

Cela n'est pas de nature à simplifier la conception.

Citons encore l'exemple du perchlorure de fer, qui correspond à Fe<sup>2</sup>Cl<sup>6</sup>, à 448° et qui, à 1300°, se rapproche de Fe Cl<sup>3</sup> (¹). Et la même question que pour le chlorure d'aluminium se pose pour lui.

La comparaison de ces faits minéraux avec ceux que l'on a constatés en Chimie organique nous semble assez instructive. La densité de vapeur est dans ce dernier domaine une constante à laquelle on ne demande en général que de vagues indications. On opère le plus souvent à une quarantaine de degrés au-dessus du point d'ébullition. On n'a guère cherché à déterminer cette constante dans des limites un peu étendues de température, de manière à fixer le point où commencent les réactions pyrogénées et étudier les fluctuations de la densité en dessous de ce point. Mais quelles difficultés ne rencontrerait-on pas dans une étude de ce genre, alors que, dans des exemples simples comme le chlorure d'aluminium et le chlorure ferrique, l'expé-

<sup>&#</sup>x27; Berichte d. d. Chem. Ges., p. 687, 1888.

rimentation n'a pas encore conduit à une déduction vraiment instructive ?

Il n'en est guère autrement de la chaleur spécifique. Regnault nous avait fait pressentir que l'on pourrait pour cette constante dégager la valeur réelle des travaux moléculaires qui la travestissent. Cette prévision ne s'est pas réalisée. Les valeurs anormales se sont confirmées, et l'on n'entrevoit plus guère le moyen de les faire concorder jamais. Bien mieux, les déterminations faites à haute température s'éloignent de plus en plus de la valeur dite normale, si bien que, ici comme pour l'hypothèse précédente, on sera forcé de délimiter un domaine où se vérifie la loi.

Si l'on entrevoyait pour la loi de Dulong et Petit, ainsi que pour la règle d'Avogadro, la réalisation possible de cette perfection, elles ne seraient plus des conceptions, mais des faits établis qui entreraient dans la certitude, si la délimitation du domaine où ils se vérifient pouvait se faire d'une manière rationnelle. Mais comment l'espérer?

La Table des poids atomiques est un outil. Déclarer que son édification est basée sur des conceptions, c'est déclarer en même temps qu'elle est intangible. Il est impossible de souscrire à une semblable prétention. Au contraire, cet outil est, et il doit être, indépendant de toute idée préconçue; il est le résultat de ce que Dumas appelait le sentiment de la réalité. Or, ce sentiment se modifie tous les jours avec notre connaissance de la nature; il est incompatible avec une formule rigide faite d'avance, qui ne serait pas démontrée avec la dernière rigueur ou qui ne serait pas susceptible de se plier à tous moments aux résultats de l'expérimentation.

Les non-métaux ont trouvé, grâce à Dumas, un classement très rationnel; les métalloïdes sont venus se ranger à côté d'eux de la manière la plus logique. Peut-on en dire autant des métaux? Malgré des théories pompeuses, ce Chapitre important de la science est bien loin de donner satisfaction à tous les esprits. Qui sait si l'on ne reviendra pas un jour aux analogies que Berzélius invoquait par exemple entre le plomb et l'argent?

Que notre Table des poids atomiques soit une convention

362 CHAP, MIV. — CONSTITUTION DÉFINITIVE DU SYSTÈME CHIMIQUE.

à laquelle tout le monde se conforme, rien de mieux; mais ne lui donnons pas, avec les professeurs de 1860, cette fausse apparence d'une œuvre de raison supra-expérimentale. L'histoire réprouve une déduction de ce genre.

# CHAPITRE XV.

LA CHIMIE ORGANIQUE DEPUIS 1860.

Parlant, dans un Chapitre antérieur, de la théorie des types, nous émettions cet avis, qu'elle était en quelque sorte une digression dans la marche normale de la science. L'histoire pourrait la taire, sans troubler en rien, il nous semble, la logique succession des faits. Cependant, elle a exercé un ascendant considérable, et qui, dans plusieurs écoles, s'est soutenu pendant longtemps.

Une dizaine d'années après les travaux de Williamson, qui en avaient provoqué l'éclosion, l'un des chimistes les plus en vue de son temps n'en concevait pas d'autre. Voici comment il l'apprécie en 1863 : « La théorie des types a grandi avec la richesse de la science elle-même. Les nouveaux faits, loin d'être un embarras, lui ont apporté une force nouvelle. Et si les découvertes ont été en quelque sorte le couronnement de la théorie, à son tour combien celle-ci n'a-t-elle pas inspiré de travaux, rectifié de vues, permis de rapprochements, comblé de lacunes (¹). « Wurtz faisait à cette époque de l'atomicité une notion en quelque sorte complémentaire des types : « Le principe de l'atomicité des éléments, dit-il, établit une liaison naturelle entre les types (²). »

En 1868, le même auteur était amené à formuler sa manière de voir sur la même théorie. Mais cette fois les faits nouveaux n'avaient pas apporté à la théorie une force nouvelle. Voici comment il s'exprimait (3):

<sup>(</sup>¹) Wurtz, *Leçons* professées à la Société chimique en 1863, p. 100. Paris, Hachette: 1864.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 119.

<sup>(3)</sup> Dictionnaire de Wurtz, t. I : Introduction, p. LVIX (1er mai 1868).

La théorie des types avait embrassé un nombre immense de composés minéraux et organiques qu'elle avait classés en les comparant à un petit nombre de combinaisons très simples. Elle avait renversé les barrières que l'usage avait établies entre la Chimie minérale et la Chimie organique; elle avait classé et comparé une multitude de corps très divers, sans distinction d'origine. Renonçant à dévoiler la constitution des corps, elle les avait groupés d'après leurs métamorphoses. Elle avait créé une notation incomparable pour la clarté de l'exposition, et qui a été l'instrument de nombreuses découvertes, en permettant de saisir du premier coup des analogies ou des liens de parenté. Elle avait, en un mot, tous les caractères et tous les avantages d'une bonne théorie. Mais elle n'allait pas au fond des choses. et son principe même semblait avoir quelque chose d'artificiel. Elle admettait des combinaisons-types, sans en donner la raison d'être. Que représentaient les types hydrogène, eau, ammoniaque, et pourquoi choisir ceux-là plutôt que d'autres? Question importante, que la théorie des types n'a point posée d'abord, mais qui est résolue aujourd'hui. Ces types représentent diverses formes de combinaisons, qui sont en rapport avec une propriété fondamentale des atomes, l'atomicité. Voilà une idée nouvelle qui est aujourd'hui à la base même de la science. »

Il y aurait plusieurs remarques à faire au sujet de cet exposé (¹); contentons-nous de signaler que l'atomicité n'est pas ici une idée nouvelle, et qu'elle n'était pas nouvelle en 1863. Si c'est elle qui a modifié la théorie des types, elle n'est arrivée à ce résultat qu'après l'avoir subie, malgré elle on pourrait dire, pendant près de quinze ans.

On estimera peut-être que Wurtz s'est montré là assez opportuniste. Le succès des types était tel que cette attitude est excusable. Kékulé avait manifesté plus d'indépendance : « La théorie

ch Notamment, Wurtz fait bénéficier la théorie des types de deux titres qui ne lui reviennent pas : elle aurait renversé les barrières que l'on avait imaginé exister entre la Chimie minérale et la Chimie organique; elle aurait créé une notation nouvelle incomparable pour la clarté. Gelle-ci, si nous saisissons bien la pensée de l'auteur, est la conséquence de la découverte de Williamson. Que lui a ajouté la théorie des types ?

des types, écrivait-il déjà en 1861 se réduit à une comparaison de divers composés entre cux, relativement à leur composition chimique; elle ne forme pas une véritable théorie qui puisse nous faire connaître la constitution réelle de ces composés (¹).»

Mais ni l'un ni l'autre n'était révolutionnaire : la théorie a des hauts et des bas. Kékulé, malgré la déclaration que nous venons de rappeler, malgré les indications très modernes que nous avons relatées antérieurement (dues vraisemblablement à Kolbe), au sujet notamment de la constitution de l'acide acétique, se sert presque exclusivement des types dans les deux premiers volumes (1861 et 1866) de son Traité.

Nous avons indiqué à la fin du Chapitre XII de quelle manière Wurtz avait cherché à donner une formule développée de la constitution de la glycérine (1855); essai incomplet, puisqu'il ne tenait pas compte de la valence du carbone, mais essai assurément intéressant et qui aurait gagné à être poursuivi. Mais il se trouvait noyé dans le flot des types. En 1867 (2), nous voyons le même savant renouveler une tentative du même genre au sujet de la constitution de l'hydrate d'amylène, mais nous verrons bien vite que ce n'est pas dans ses travaux que nous pouvons nous documenter le plus sûrement sur cette question des formules développées, destinées à faire disparaître les formules typiques. Nous y reviendrons plus loin.

Quant à ceux qui cherchaient à attaquer la théorie de front, ils ne pouvaient guère y réussir : c'était une manière de voir qui n'était pas fausse, elle était même défendable: seule une théorie plus simple et plus rationnelle pouvait la supplanter. Aussi, lorsque Kolbe fit le procès de la théorie des types, ses critiques restèrent-elles sans écho; il la dénonçait comme invoquant entre les composés minéraux et organiques des relations purement artificielles et extérieures (3). Le coup était bien

<sup>(1)</sup> Lehrbuch, t. I, p. 118. Erlangen; 1861.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. chim., t. VIII, 1867, p. 146.

<sup>(3)</sup> Sur les relations naturelles qu'offrent des combinaisons organiques avec les combinaisons minérales, relations qui constituent la base scientifique d'une classification des composés organiques (Ann. d. Chem. u. Pharm. t. CNIII. 1860, p. 293). D'après Bull. Soc chim., '860, p. 349

porté. Mais par quoi Kolbe remplaçait-il la théorie générale?
« Les composés organiques, dit-il, constituent tous des dérivés de composés minéraux dont ils tirent leur origine, en partie directement, par des procédés de substitution d'une merveilleuse simplicité. »

Fidèle au point de vue de synthétiste, qu'il avait adopté dès le début de sa carrière et affirmé spécialement en 1847 dans sa synthèse des nitryles en collaboration avec Frankland, Kolbe vise à choisir pour point de départ un type qui soit aussi réel que systématique. Il prend l'acide carbonique. Wanklyn venait de fixer l'anhydride carbonique sur les dérivés sodés des alcools méthylique et éthylique (1). Kolbe et Lautemann devaient exécuter bientôt la synthèse de l'acide salicylique (2) par action inverse de celle étudiée antérieurement par Gerhardt. Les acides étant ainsi faits, on peut en dériver les acétones, les alcools, etc.

Mais le Mémoire important de Kolbe, traitant de questions sur lesquelles nous reviendrons, ne saurait nous retenir long-temps au sujet des types. Wurtz (3) lui répondait dans une Note très sage, lui faisant remarquer avec assez d'à-propos qu'en combattant les types, il en introduisait un cinquième, l'acide carbonique. La tendance naturaliste, vraie pour les acides, manquait bien à cette époque un peu de réalité en ce qui concernait le passage des acides aux alcools. Cependant la force de l'idée de Kolbe n'était pas dans ces considérations de forme; elle était toute dans l'importance qu'il donnait à la synthèse. Il importe de nous arrêter un instant à quelques traits de son histoire.

### I. - La synthèse organique.

Depuis Berzélius, la force vitale avait insensiblement, mais totalement, disparu de la science. Et cependant la synthèse de l'urée était restée un fait isolé; nous nous rappelons les

<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem., t. CXI.

<sup>(2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CXIII, 1860, p. 125.

<sup>(3)</sup> Bull. Sec. chim., t. 11, 1860, p. 354.

idées que Gerhardt professait encore en 1842, au début de sa carrière.

A l'époque de la synthèse de Woehler, on n'avait pas manqué de faire une distinction dans l'école. Il sera intéressant de rappeler à ce propos ce que l'un des maîtres de la science moderne, sans la défendre, dit d'une question qui y touche de près : « Il y a beaucoup de substances naturelles qui ne sont pas dissymétriques. Mais sont-elles naturelles au même titre que les autres? Ne faut-il pas voir dans des corps tels que l'acide oxalique, l'hydrure de salicyle. l'acide fumarique, des dérivés des substances naturelles proprement dites, formés par des actions analogues à celles des laboratoires? Ces produits me paraissent être dans l'organisme végétal ce que l'urée, l'acide urique, la créatine, le glycocolle sont dans l'organisme animal, des excrétions plutôt que des sécrétions, si je puis ainsi parler. Il serait intéressant de suivre ce point de vue expérimentalement (¹). »

Mais, heureusement, l'intérêt qu'a acquis la question de la dissymétrie moléculaire dans l'étude des corps organiques, dépassant une certaine simplicité, n'a pas été mêlé à l'étude de la synthèse chimique.

Vers l'époque de l'expérience mémorable de Woehler, Faraday avait fait absorber l'éthylène par l'acide sulfurique; un chimiste anglais, Hennel (²), que des discussions récentes ont sauvé de l'oubli, retirait l'alcool de l'acide sulfovinique ainsi formé. L'éthylène de Faraday était retiré de la calcination de la houille. Il y avait-il là une découverte, parce qu'on faisait de l'alcool avec un carbure d'origine minérale? Question bien artificielle : l'éthylène est de l'éthylène; son origine importe peu. Nous nous rappelons que le nom de Liebig a été mèlé à cette question en 1834, ayant déclaré à tort que l'éthylène ne se combine pas à l'acide sulfurique. On sait que l'acide sulfovinique peut régénérer l'alcool.

Berzélius prétendait que l'urée n'était pas, à proprement

<sup>(1)</sup> L. Pasteur, Sur la dissymétrie moléculaire Lecons professées à la Société chimique, p. 34, 1861). Paris, Hachette; 1861

<sup>(2)</sup> Moniteur scientifique, 1912.

parler, un produit organique; la synthèse des produits organiques vrais était irréalisable; et, si les idées qu'il défendait avaient pu se maintenir, ses successeurs auraient pu prétendre, en 1860, invoquant et paraphrasant la distinction profonde de Pasteur, que la synthèse de l'acide sarcolactique par exemple devait être regardée comme doublement impossible. Ce dernier exemple ne montre-t-il pas que personne n'a renversé la force vitale, qu'elle a disparu peu à peu, que cette disparition est le fait de tous les savants et de personne?

Berthelot s'est attribué dans ce domaine de la synthèse une trop grande part (¹) pour que nous puissions nous abstenir ici de discuter, à certains égards, ses titres de propriété. Son Ouvrage « Chimie organique fondée sur la synthèse » (²) « se propose de montrer comment les matières organiques peuvent être formées par synthèse, c'est-à-dire à l'aide des corps simples qui les constituent et par le seul jeu des forces chimiques ». C'est ainsi que débute la Préface écrite pour le premier Volume, en 1860. Quel intérêt pouvait présenter à cette époque ce point de vue? Il y avait longtemps que la distinction entre chimie minérale et chimie organique était surannée. Depuis quand ne faisait-on pas, par exemple, de l'acide formique avec du chloroforme, et ne savait-on pas que l'on peut préparer celui-ci par chloruration du méthane?

Berthelot estime que é le problème synthétique se trouve concentré dans la synthèse des carbures et des alcools. Tels sont les résultats qu'il s'agit de réaliser par voie expérimentale pour asseoir les bases synthétiques de toute la chimie organique ».

« Avant les travaux dont le présent Ouvrage renferme l'exposition, dit-il encore, aucune recherche systématique n'avait été poursuivie dans cette direction. On pouvait citer seulement deux exemples de synthèses totales de principes naturels reproduits avec les éléments : la synthèse de l'urée par M. Woehler, et

<sup>(1) «</sup> Voici seize ans écoulés depuis que j'ai réuni en un corps de doctrines les méthodes et les résultats généraux de la synthèse chimique appliquée aux matériaux immédiats des êtres organisés. » (Synthèse chimique, Paris, 5e édition, 1883, Préface).

<sup>(2) 2</sup> vol. Paris, Mallet-Bachelier; 1860.

'celle de l'acide acétique par M. Kolbe. Ces synthèses sont extrèmement intéressantes; mais, en raison de la nature des corps sur lesquels elles portent, elles sont demeurées isolées et sans fécondité. En effet, l'urée se rattache à la série du cyanogène, série qui relève presque autant de la Chimie minérale que de la Chimie organique, et qui n'offre aucune relation avec les autres séries, ni surtout avec les alcools et les carbures d'hydrogène. L'acide acétique n'était guère plus fécond; car, jusqu'aux expériences des derniers temps consignées dans cet Ouvrage, cet acide est demeuré « un être isolé dans la série des combinaisons organiques » (¹). Aussi l'histoire de la science prouve que les deux reproductions précédentes n'ont servi de point de départ à aucune méthode générale, ni même à aucune autre reproduction particulière de principes naturels (²). »

Ce plaidoyer pro domo invoque avec une certaine habileté une opinion de Dumas, qui a le tort d'avoir été formulée vingt ans auparavant, et qui, même en 18 (o, n'était pas tout à fait exacte, puisque Kuhlmann avait réduit l'acide acétique en acétate d'éthyle (3). Nous ne voyons pas comment on aurait pu soutenir encore en 1860 la thèse que Berthelot fait supporter à Dumas.

Berthelot établit donc ses « Méthodes générales de synthèse » sur les carbures et les alcools.

Que valent pour l'époque ses synthèses de carbures? Ce sont trop souvent des réactions brutales à rendements infimes, et qui ont perdu aujourd'hui tout intérêt. Par exemple, l'action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfure de carbone en présence d'un métal à chaud. A la fin du livre qui est consacré à cet objet dans la «Chimie organique fondée sur la Synthèse», un indice bibliographique (\*) mentionne le travail de Kolbe (action du chlore sur le sulfure de carbone, en 1845). Tout le livre s'effondre (\*).

<sup>(1)</sup> Dumas, Ann. de Chim. et de Phys., 2º série, t. LXXIII, 18/0, p. 113.

<sup>(2)</sup> Berthelot, Chimie organique fondée sur la Synthèse: t. I: Introduction, p. cxlviii.

<sup>(3)</sup> Le travail a figuré dans les Annales de Liebig, année 1838.

<sup>(4)</sup> Ibid., p. 49.

<sup>(5)</sup> Lire aussi le résumé, p. 83.

Les synthèses d'alcools ne sont guère plus intéressantes. La principale, parue en 1858, est celle de l'alcool méthylique invoquant l'hydrolyse de ses éthers halogénés. On jugera probablement qu'après les travaux de Williamson et de Gerhardt, qui permettaient notamment de faire l'acétate de méthyle par l'action de l'acétate de potasse sur l'iodure de méthyle, les expériences de Berthelot pouvaient présenter certains avantages didactiques, mais qu'elles étaient sans nouveauté et surtout sans fécondité.

Que Bertheloi vienne déclarer en 1860 que le cyanogène relève autant de la Chimie minérale que de la Chimie organique, c'est une thèse bien démodée. Mais que dire de cette prétention à supposer que la synthèse de Kolbe et Frankland est « sans fécondité », que cette « reproduction » de l'acide acétique « n'a servi de point de départ à aucune méthode générale » ?

S'il y a dans la chimie du carbone une méthode de synthèse importante, c'est bien celle des nitriles; elle l'était déjà en 1860, et son importance n'a fait que croître depuis.

Quel intérêt peut avoir l'obtention du gaz des marais, de l'éthylène, du propylène par calcination des formiates, celle de la naphtaline ou du benzène par action de la chaleur rouge sur l'alcool, lorsque la science possède déjà les belles méthodes de synthèses des carbures de Frankland, bientôt exploitées en France par Wurtz pour préparer les carbures de la série grasse, puis en Allemagne par Fittig pour préparer ceux de la série aromatique?

Mais on prétend donner à l'œuvre synthétique de Berthelot une portée biologique et philosophique. L'avers de la belle médaille de Chaplain qui fut frappée à l'effigie du grand savant français, en 1901, porte : « La Synthèse chimique. La Science guide l'Humanité ». On prétend que Berthelot a détruit la force vitale (¹). On ne détruit pas ce qui n'existe pas. Dans l'admirable

<sup>(1)</sup> Moissan dit à Berthelot (Manifestation du 24 novembre 1901, Paris, Gauthier-Villars, 1902, p. 28);

<sup>«</sup> Vous avez détruit cette action mystérieuse de la force vitale et vous avez démontré que si le sayant ne peut faire une cellule ou un vaisseau,

réquisitoire que Claude Bernard a publié sur cette archée, il n'est pas question de Berthelot, et il n'y a pas de place pour ses expériences (1).

La synthèse chimique est bien mieux que la fin d'un rêve philosophique : c'est un outil pratique et merveilleux. Ce n'est pas Berthelot qui l'a créé: les documents de l'histoire sont formels.

Loin de regarder l'expérience mémorable de Woehler comme un fait isolé et spécial, ne conviendrait-il pas, au contraire, de le considérer comme le lien entre les recherches anciennes de Gay-Lussac, et même de Berthollet, et la synthèse mémorable de Kolbe et Frankland? Toutes deux sont les fruits de recherches qui ont occupé les principaux maîtres de la première moitié du xix<sup>e</sup> siècle. Et si la première est seulement un des jalons les plus intéressants de l'histoire, la seconde reste le type de ces méthodes sûres, systématiques, souvent quantitatives, permettant d'augmenter, suivant des lois dictées

il peut reproduire certains principes immédiats formés dans cette cellule ou dans ce vaisseau. Dès lors, vos travaux prennent une importance capitale. »

Il signale les recherches de Berthelot en ce sens comme origine des synthèses de l'indigo et de l'alizarine et il ajoute : « Dans le même orure d'idées, je citerai vos études sur les sucres, question aujourd'hui résolue par les belles synthèses de Fischer. »

M. E. Jungfleisch, le savant biographe de Berthelot, le regarde aussi comme créateur de la synthèse organique [Notice sur la vie et le travaux de M. Berthelot (Bull. Sec. chim., année 1913, p. lxxiv à lxxvii)]. Il invoque trois arguments: 1º l'opinion de Berzélius sur la force vitale qui figure encore dans la dernière édition de son Traité (1875 à 1850); elle y figurait sans changement depuis 30 ans; ce n'était pas une nouveauté, et même en 1828 elle était surannée (voir p. 371 le parallèle avec les idées de Dumas sur le même sujet); 2º l'opinion de Gerhardt en 1842; il avait 26 ans et marchait à travers tout; sa manière de voir est toute personnelle; 3º Wurtz dit en 1850 (Ann. Chim. et Phys., 3º série, t. XXX, p. 443): «Si, à l'aide des réactions dont il s'agit, on parvenait un jour à compliquer les molécules organiques, cette création artificielle de substances organiques placerait la science à un niveau bien élevé. » En 1850, dix ans avant l'apparition de la « Chimie organique fondée sur la Synthèse », la synthèse de Kolbe et Frankland était faite depuis trois ans.

(1) Cl. Bernard, La Science expérimentale, p. 149 (Définition de la vie). Paris, Baillière (Bibl. sc. cont.).

d'avance, la complication moléculaire de dérivés simples, le type en un mot de la synthèse chimique. A ce titre, elle jouera un rôle prépondérant dans la détermination de la structure des combinaisons du carbone.

#### II. - Structure des composés carbonés.

En étudiant, dans le Chapitre XIII, la notion de la valence, nous avons été amené à signaler, d'après le « Lehrbuch » de Kékulé, les faits alors connus permettant de conclure à la structure de l'acide acétique telle que nous la concevons encore aujourd'hui. Malgré les arguments qui nous paraissent actuellement si probants, nous avons vu Kékulé continuer son adhésion à la théorie défectueuse des types. Nous avons fait remarquer à ce moment que nous aurions à revenir sur ces faits pour en tracer l'histoire.

Acide acétique. — Ces faits sont dus en majeure partie à Kolbe. Celui-ci nous dit lui-même (¹) que, vers 1857, il avait adhéré à la notion d'atomicité découverte par son ami Frankland. Nous lui ferons confiance. Toutefois, qui mettrait à juger Kolbe la même âpreté dont il a usé envers ses rivaux, se refuserait à enregistrer cette affirmation, puisqu'à cette époque il représentait encore le radical méthyle par C²H³, et l'atome de carbone par C², reste bizarre des atomes doubles de Berzélius.

Nous savons qu'à la suite du savant suédois, dont il avait recueilli les traditions chez son maître Bunsen, il avait considéré les acides gras comme dérivés par conjugaison de l'acide oxalique; au commencement de 1878, il regardait l'acide acétique comme acide méthyloxalique, l'acide benzoïque comme acide phényloxalique C<sup>12</sup>H<sup>3</sup>.C<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.HO. La même année, il

<sup>(1)</sup> Meine Betheiligung an der Entwickelung der theor, chem. (Journ. f. prakt. Chem. 2º série, t. XXIII, 1881, p. 364). Kolbe cite encore, à l'appui de son dire, que son Traité publié en 1858 signale l'atomicité de CII (Ibid., p. 371).

Les principaux renseignements que nous donnons ici sont extraits de cet article.

abandonna ce point de vue : les acides sont des oxyhydrates d'un radical conjugué, contenant du carbone (celui de l'acide oxalique :  $\mathbb{C}^2$ ) conjugué lui-même avec un radical alcoolique  $\mathbb{C}^3$ ) :

 $\begin{array}{cccc} H \ \ \widetilde{C}_2, \ O_3, HO & acide formique \\ (C_2H_3) \ \ \widetilde{C}_2, \ O_3, HO & acide acétique \\ (C_{12}H_5) \ \ \widetilde{C}_2, \ O_3, HO & acide benzoïque \\ (C_2Cl_3) \ \ \widetilde{C}_2, \ O, HO & aldéhyde \\ \hline & H \ \ \widetilde{C}_2, \ Cl_3 & chloroforme \\ \end{array}$ 

En 1854, Kolbe considérait dans l'acide acétique le groupement  $G_2$  H $^3$   $G_2$ O $_2$  comme indépendant (2); puis, en 1857, les acides gras comme dérivés de l'acide carbonique (3).

La même année, Wurtz, à propos d'une recherche sur l'acide caproïque, écrit (¹) : « On sait que M. Kolbe envisage les acides C¹²H¹⁰O¹ comme des acides oxaliques conjugués aux groupes alcooliques. Je pense qu'il serait plus rationnel de les faire dériver de l'acide formique, ainsi que je l'ai fait remarquer (⁵) il y a longtemps. »

Kolbe revendique la priorité dans cette manière de voir, et nous ne pouvons pas lui donner tort (6); le Tableau ci-dessus nous paraît significatif.

Nous sommes donc au fait de la constitution de l'acide acé-

<sup>(1)</sup> Kolbe (Journ f. prakt. Chem., 2e série, t. XXIII, 1881, p. 313) renvoie le lecteur à ses articles « Formeln » et « Gepaarten Verbendungen » dans le troisième volume de Handwörterbuch der Chemie (1848) et à un article des Liebig's Annalen, t. LXXV, 1850, p. 211.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 313. Liebig's Ann, t. XC, 1854, p. 56.

<sup>(3)</sup> Ibid., p. 314. Liebig's Ann., t. CI, 1857, p. 257. Voi. aussi Biographie de Frankland, par Wislicenus (Berichte d. deutsch. chem. Ges., année 1900, p. 3856).

<sup>(4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, t. LI, 1857, p. 358.

<sup>(5)</sup> *Ibid.*, 3e série, t. XXX, 1850, p. 502.

<sup>(6)</sup> Signalons toutefois une remarque du biographe de Kolbe: « Nichts war ihm unsympathischer als das Coquettiren Deutscher mit dem Aulande » (Journ. f. prakt. Chem., 2º série, t. XXX, 1884, p. 457). Le lecteur s'en souviendra en constatant, dans ces articles, que tous les chimistes du xixº siècle cités en exemples sont des Allemands.

tique; il contient deux radicaux qu'il nous est permis d'envisager suivant les cas. Ce sont  $GH^3$  ou  $C^2H^3$  O.

N'est-ce pas ce dernier qui rentre dans la constitution de l'acétone, comme Gerhardt nous le fait entrevoir en 1843 (1), puisque, suivant lui, deux molécules d'acide acétique interviennent dans la réaction?

Il ne reste plus que OH. C'est, d'après Williamson et Gerhardt, le reste de l'eau (2). L'étude de la structure de l'acide acétique est donc complète. Il est éminemment intéressant de constater que Kolbe, qui a particulièrement contribué à terminer cette œuvre, adoptait des formules différentes des nôtres. Nous traduisons ces déductions par CH3.CO (O.H).

En mai 1858, Wanklyn (3) faisait, avec le zinc-éthyle, l'éthylesodium; faisant agir sur celui-ci l'anhydride carbonique, il obtenait l'acide propionique. « C'est un argument de plus, dit-il, en faveur de l'opinion de M. Kolbe. » L'auteur formule la réaction comme suit:

$$C^{2}O^{4} + Na C^{4}H^{5} = \frac{C^{2}O^{2} \cdot C^{4}H^{5}}{Na} \cdot O^{2}$$

Acide lactique. — Les recherches de Berthelot sur la glycérine, suivies bientôt de la découverte du glycol par Wurtz, avaient à la vérité établi l'existence des radicaux polyatomiques, mais leur constitution ne se trouvait pas, par là même, complètement élucidée. Les oxyacides devaient y contribuer efficacement, et Kolbe, encore une fois, était bien préparé pour étudier ces questions.

Sur ses conseils, Gerland avait, en 1853-1854, transformé l'acide amidobenzoïque en acide oxybenzoïque (4). En 1857,

<sup>(4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 3e série, 4, VII, 1843, p. 134.

<sup>(2)</sup> On considère parfois ce reste comme un radical, l'hydroxyle, et l'on représente souvent certains réactifs comme le déplaçant intégralement. Je crois avoir contribué à démontrer que cela n'est pas exact dans les cas que j'ai étudiés. Les chlorures de phosphore attaquent les acides non par OII, mais par O (Bull. Acad. B. Ig., Cl. des Sc., 1902, p. 189).

<sup>(3)</sup> Répertoire de Chimie pure, 1, 1, 1859, p. 33 (d'après Ann. de Chim. et de Phys., 38 série, 4, L111, p. 42).

<sup>(4)</sup> Journ. f. prakt. Chem., 2º série, t. XXIII, 1881, p. 321.

il regardait l'acide glycolique comme acide oxyacétique et le glycocolle comme acide amido-acétique (¹). R. Hoffmann et Kékulé, Perkin et Duppa (²) avaient transformé l'acide monobromacétique en acide glycolique. Les oxydérivés contenaient, d'après Kolbe, de l'eau oxygénée au lieu d'hydrogène. L'acide lactique était l'acide oxypropionique; il le regardait comme monobasique (³).

A la suite de ce travail, Wurtz publiait une note assez pauvre sur la basicité des acides (4) en général, puis d'intéressantes recherches sur l'acide lactique (4). Il fait agir le pentachlorure de phosphore sur le lactate de chaux, et obtient un bichlorure :

$$\frac{C^{16}\,H^{\frac{1}{4}\,(\,)^2}}{H^2}\, \frac{1}{\ell}\,O^{\frac{1}{4}} \quad devient = C^6\,H^{\frac{1}{4}}\,O^2CI^2,$$

Wurtz regarde l'acide lactique comme bibasique; il en fait le biéther. Dans le même Mémoire, il rattache les acides glycolique et lactique aux glycols; ils en dérivent par oxydation, comme l'acide acétique de l'alcool. Kolbe voit, au contraire, dans l'acide lactique un acide monobasique; le glycol est pour lui l'hydrate d'oxyde d'éthylène; différentes recherches, faites sous sa direction, établissent bientôt que le bichlorure de Wurtz est le chlorure de propionyle monochloré (6).

C'est à ce moment que Kolbe publia un Mémoire (†) dont nous avons fait mention dans un Chapitre précédent à propos de la théorie des types (\*). Dans ce travail important, l'auteur considère, nous nous en souvenons, les combinaisons organiques comme dérivant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

<sup>(1)</sup> Loc. cit., p. 322.

<sup>(2)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CVIII, 1858, p. 112.

<sup>(3)</sup> A. Wurtz, Répertoire de Chimie pure, t. I, 1859, p. 343.

<sup>(4)</sup> Répertoire de Chimie pure, t. I, 1859, p. 575.

<sup>(5)</sup> Bull. Soc. chim., 13 mai 1859, p. 33.

<sup>(6)</sup> Notamment Ulrich, Répertoire de Chimie pure, 1859, p. 388.

<sup>(7)</sup> A. Wurtz, Répertoire de Chimie pure, t. II, 1860, p. 349 (d'après Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CXIII).

<sup>(8)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CXIII, 1860, p. 293; Bull. Soc. chim., 1860, p. 349.

Le remplacement d'un des quatre atomes d'oxygène de l'acide carbonique par un atome d'hydrogène donne l'acide formique: le remplacement des deux nouveaux atomes par deux atomes d'hydrogène donne l'esprit de bois:

C2 O4	HO $C^2 \stackrel{\downarrow}{\leftarrow} \frac{H}{O^3}$	$\mathrm{HO}.\mathrm{G}^2\stackrel{\mathrm{C}}{\stackrel{\mathrm{C}}{\cap}} \frac{\mathrm{H}^3}{\mathrm{O}}$
2 HO, C2 O4	$\mathrm{HO}_{+}\mathrm{HC}_{2}\mathrm{O}_{3}$	HO.H3 C2 O
Acide	Acide	Hydrate d'oxyde
carbonique.	formique.	de méthyle.

En supposant que l'acide carbonique contienne le radical C<sup>2</sup> O<sup>2</sup>, on peut encore formuler la relation suivante :

2HO, [
$$G^2O^2$$
],  $O^2$ —acide carbonique  
HO,H [ $G^2O^2$ ],  $O$ —acide formique

Et, avec une grande justesse, Kolbe étend ces considérations aux principales fonctions organiques, comme suit :

Les acides gras, les acides aromatiques et les acides monobasiques analogues dérivent de l'acide carbonique, par la substitution d'un atome d'hydrogène ou d'un radical alcoolique à un atome d'oxygène placé en dehors du radical.

Les acétones sont des dérivés de l'acide carbonique dont les deux atomes d'oxygène placés en dehors du radical ont été remplacés par des radicaux alcooliques.

Les aldéhydes sont des dérivés de l'acide carbonique dans lequel un de ces atomes d'oxygène a été remplacé par un radical alcoolique et l'autre par un atome d'hydrogène.

Les alcools sont des dérivés de l'acide carbonique combinés à un atome d'eau d'hydratation où trois atomes d'oxygène de l'acide carbonique se trouvent remplacés, l'un par un radical composé analogue à l'hydrogène, les deux autres par de l'hydrogène. Dans l'alcool méthylique seulement, nous voyons trois atomes d'hydrogène prendre la place de trois atomes d'oxygène de l'acide carbonique.

Dans les hydrogènes carbonés, tout l'oxygène de l'acide carbonique est remplacé par des radicaux positifs, dans le gaz des marais par quatre atomes d'hydrogène, dans les autres par un atome d'un radical alcoolique et par trois atomes d'hydrogène:

Kolbe prévoit en même temps l'existence d'une nouvelle classe d'alcools que l'on peut regarder comme des produits bisubstitués de l'alcool méthylique; par oxydation ils doivent fournir des acétones. On voit que ce sont nos alcools secondaires; Friedel devait isoler deux ans plus tard leur premier représentant.

Enfin les acides bibasiques étaient considérés comme dérivés de deux atomes d'acide carbonique. Exemple :

$$_2\,H\,O_*(\,C^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}})''\left(\frac{C^{\frac{3}{2}}O^{\frac{3}{2}}}{C^{\frac{3}{2}}O^{\frac{3}{2}}}\right),\,\,O^{\frac{3}{2}}$$
 acide succinique.

Le Mémoire que nous venons d'analyser nous permet de saisir comment Kolbe comprend à ce moment la constitution de l'acide lactique. Il s'en explique dans un travail (1) paru presque en même temps, et l'on ne peut admirer assez la justesse de ses déductions. A vrai dire, l'acide lactique n'est pas encore un acide-alcool, mais il en est bien près :

$$[C^2O^2].O^2 \quad \text{acide carbonique} \\ HO.C^3H^5[C^2O^2].O \quad \text{acide \'ethylcarbonique (propionique)} \\ HO.\left(C^3\int\limits_{C}\frac{H^3}{HO^2}\right)[C^2O^2].O \quad \text{acide ox\'ethylcarbonique (lactique)}.$$

<sup>(1)</sup> Répertoire de Chimie purz, t. II, 1860, p. 363 (d'après Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CXIII, p. 223).

L'acide propionique et l'acide chloropropionique sont monobasiques; l'acide lactique l'est de même. Le lactate diéthylique de Wurtz est l'éther de l'acide oxéthylpropionique. En faisant agir l'éther chloropropionique sur le butyrate de potasse. Wurtz avait obtenu un produit qu'il considérait comme l'éther butyrique de l'acide lactique bibasique; Kolbe y voit « l'éther oxybutyroxylpropionique » et suppose à tort qu'il doit donner par saponification de l'acide propionique et de l'acide oxybutyrique. On voit que la fonction alcool de l'acide lactique n'est pas encore bien précisée.

Quant à Wurtz (¹), il s'obstine dans sa manière de voir. Cependant il ne dit plus avec la même assurance que l'acide lactique est bibasique; il bat prudemment en retraite; c'est un acide diatomique; dans la généralité des cas il n'est que monobasique. Il le formule comme suit:

$$\begin{array}{c|c} (\exists^3\,H^4\,\Theta)'' \\ H \\ \downarrow \Theta^2 \\ H \\ \downarrow \Theta^2 \end{array}$$
 
$$\begin{array}{c|c} \exists^3\,H^4\,\Theta \\ H \\ \downarrow \Theta^2 \\ \end{array}$$
 
$$\begin{array}{c|c} \exists^3\,H^4\,\Theta \\ H^2 \\ \downarrow \end{array}$$
 
$$\begin{array}{c|c} \ominus^3\,H^4\,\Theta \\ H^2 \\ \downarrow \end{array}$$
 Propylglycol. Acide lactique.

Et il estime que rien n'est plus facile que d'exprimer par les formules typiques le double caractère de l'acide lactique :

$$\left[ \begin{array}{cc} \left( \left( \mathbb{C}^{3}H\right) O\right) ^{\prime \prime \prime } \right] ^{\prime \prime \prime \prime } \\ H \end{array} \right\} \Omega ^{2}$$

L'atome d'hydrogène qui est remplaçable par un métal est celui qui est placé en dehors du radical triatomique. Wurtz fait donc appel ici à une différence vague qu'il suppose exister entre deux atomes d'hydrogène; à peu près comme il l'a fait en 1851 en déclarant que le diméthyle n'est pas identique à l'hydrure d'éthyle (²) et comme il le fera encore en 1864

<sup>(1)</sup> Répertoire de Chimie pure, 1, 11, 1860, p. 365.

<sup>(2)</sup> Journal de Pharm, et de Chimie, 3º série, 1. XIX, 1851, p. 315 (voir ce Volume, p. 480).

lorsqu'il étudiera la constitution de l'hydrate d'amylène (1).

Dans ceite question de l'acide lactique. Kolbe est plus près de notre manière de voir que tous ses contemporains (²); non seulement il voit plus juste au point de vue expérimental, mais son sytème de formules est incontestablement meilleur. Pour nous, au lieu d'écouter Couper, nous avons suivi Kékulé, Wurtz et la théorie des types; au lieu de disséquer la molécule organique sur le papier, nous l'avons compliquée avec les types. Il faut absolument revenir en arrière, et cela rien que pour décider que l'acide lactique est un acide-alcool; un peu de logique et de bon sens vont nous remettre sur la bonne voie.

Alcools primaires, secondaires et tertiaires. — En 1862, Friedel étudie la réduction de l'acétone (3); il obtient un alcool différant de l'alcool propylique (4), mais il n'en donne aucune formule développée.

Vers le même temps, Wurtz, traitant l'amylène par l'acide iodhydrique, puis l'oxyde d'argent, prépare un isomère de l'alcool amylique; c'est un « hydrate. »

« Voici, dit-il, comment je comprends l'isomérie entre l'hydrate d'amylène et l'alcool amylique. Dans ce dernier, 5 atomes de carbone sont en rapports directs avec 11 atomes d'hydrogène. La douzième unité de combinaison nécessaire pour saturer G' est fournie par l'atome d'oxygène diatomique: celui-ci est en rapport avec le dernier atome d'hydrogène (hydrogène typique) qui en complète la saturation:

$$\overset{\subseteq 3}{\overset{H''}{H}} \overset{!}{\leftarrow} \odot$$

<sup>(1)</sup> Comptes rendus Acad. Sc., t. LVIII, 1864, p. 973.

<sup>(2)</sup> Très curieuse la manière dont Ladenburg rend compte de ce débat (Histoire, p. 244): Kolbe considére... « Kolbe cherche à mettre d'accord... « Wurtz apporte de nouvelles preuves de l'exactitude de sa manière de voir... ». Il est vrai que Kolbe de son côté n'avait guère épargné Ladenburg (voir Journ. f. prakt. Chem., 1881, loc. cit.).

<sup>(3)</sup> Répertoire de Chimie, 1869, p. 351.

<sup>(4)</sup> Bulletin de la Société chimique, 1863, p. 247.

On peut admettre que dans l'hydrate d'amylène le onzième atome de l'hydrogène est moins fortement retenu que l'atome correspondant du groupe amyle G<sup>5</sup>H<sup>11</sup>. C<sup>6</sup> onzième atome d'hydrogène est celui que l'acide iodhydrique avait fixé sur l'amylène se combinant avec lui

€5 H10 . HI

dans l'hydrate

 $G^{5}H^{10}$  ,  $H(\Theta H)$ 

où le groupe  $\Theta$ H remplace l'iode de l'iodhydrate, ce onzième atome fait en quelque sorte partie du radical; il sature les affinités d'un certain atome de carbone; mais comme il s'en sépare assez facilement, beaucoup plus facilement que l'atome d'hydrogène correspondant au groupe amyle, les choses se passent comme si ce onzième atome d'hydrogène était en rapport avec le groupe amylène tout entier, dont l'atomicité se réduit ainsi d'une unité. Cette manière de voir est exprimée par la formule

$$\begin{array}{c|c} [(\, \Xi^{5}\, H^{10}\,)''\, H\,]' \\ & H \end{array} \right\} \ \leftrightarrow ,$$

qui fait comprendre que l'amylène n'est pas, a proprement parler, une combinaison binaire d'eau et d'amylène (l'eau n'y existe pas toute formée), mais que sa molécule peut se rompre très facilement dans le sens indiqué par le nom même (1). »

Nous sommes en 1864; Friedel, travaillant à côté de Wurtz, avait, au cours des recherches de son maître sur ce sujet, mentionné dans sa Note sur l'alcool isopropylique que celui-ci tient le milieu par son caractère alcoolique « entre les alcools proprement dits et les hydrates d'hydrogènes carbonés ».

Cette même année, Kolbe revient, pour la compléter, sur la distinction qu'il avait invoquée *a priori* entre alcools de classes différentes (2). C'est le même principe de substitution qui le guide. A côté de l'alcool type, l'alcool méthylique ou carbinol,

c) Comptes rendus Acad. Sc., t. LVIII, 1864, p. 973.

Jahreshericht de H, Will pour 1864, p. 459 (Ann. Chim. u. Pharm., t. CXXXII).

il signale le méthylcarbinol ou alcool éthylique, fournissant de l'aldéhyde par oxydation, puis le diméthylcarbinol ou alcool méthyléthylique donnant par oxydation de l'acétone, enfin les alcools tertiaires auxquels l'hydrate d'amylène de Wurtz et le triméthylcarbinol de Boutlerow vont donner bientôt un intérêt tout spécial d'actualité (1). Voici comment Kolbe formule ces différents composés:

(1) Rochleder signale qu'en 1853, une année avant Kolbe, il a considéré l'homologie comme un remplacement de H par CH<sup>3</sup> (Jahresbericht de H. Will pour 1864, p. 294). Transcrivons d'autre part une Note insérée par Kékulé dans son Mémoire Sur la constitution des substances aromatiques (Bull. Soc. chim., 2e série, t. III, 1865, p. 103):

« Pour les alcools normaux, on ne peut guère parler de l'existence d'un radical alcoolique dans l'autre. L'alcool propylique, par exemple, n'est ni l'alcool méthylo-éthylique, ni l'alcool éthylo-méthylique, ni l'alcool diméthylo-méthylique. On a autant de droit de le regarder comme l'un que de l'envisager comme l'autre; c'est l'alcool à trois atomes de carbone, l'alcool tritylique.

» On conçoit cependant au point de vue de la théorie de l'atomicité l'existence d'une catégorie d'alcools dont la constitution devra être exprimée par les noms que je viens de citer. C'est cette catégorie d'alcools dont la sagacité de M. Kolbe a prévu l'existence. La différence entre ces alcools et l'alcool propylique normal est assez clairement rendue par les figures 27 et 28.

» Il ne faut cependant pas confondre avec ce genre d'alcools isomériques les pseudo-alcools qui résultent de la réduction des acétones et qui se rattachent évidemment aux acétones mêmes (fig. 29 et 30).

Il ne faut pas confondre non plus les pseudo-alcools additionnels que M. Wurtz a dérivés des hydrocarbures; c'est une isomérie d'un ordre tout à fait différent. Je les envisage, avec M. Wurtz, comme formés par l'addition de deux systèmes atomiques, lesquels, tout en se réunissant pour former un système plus compliqué, ont conservé leur individualité, de sorte que les atomes dans la molécule complexe ne se trouvent pas dans leur état d'équilibre véritable, comme c'est le cas pour les alcools normaux.

Cependant Kolbe était presque seul à formuler de cette façon; la manière dualiste où il s'obstinait était généralement abandonnée par ceux qui cultivaient la Chimie organique; bien rares étaient les chimistes qui écrivaient encore le méthyle  $C^2H^3$ ; on n'avait pas, il est vrai, adopté résolument les propositions de Gerhardt et de Williamson C=12, on écrivait G=12, mais le trait de Berzélius allait bientôt disparaître définitivement.

Les idées excellentes de Kolbe, pour s'introduire dans les travaux contemporains, réclamaient d'être traduites dans le langage de ceux qui se refusaient à suivre les théories dualistiques. C'est Boutlerow (¹) qui nous paraît avoir été ce trait d'union; la fusion qu'il va provoquer assurera la ruine de la théorie des types.

Son Mémoire le plus significatif dans cet ordre d'idées est intitulé « Sur les explications différentes de quelques cas d'isomérie » (²) où il compare principalement les idées de Kolbe et de Kékulé; les traités de ces maîtres parus récemment lui fournissent de bons matériaux d'étude. « On croit généralement que les idées de ces deux savants sur la constitution chimique ne se ressemblent pas; en réalité, elles s'appuient sur les mêmes principes fondamentaux. » Kékulé n'a pas le droit de dire qu'un corps peut avoir plusieurs formules rationnelles et ses types n'ajoutent rien à l'intelligence des formules. Il faut reprendre l'atomicité qui a été le principe de Kolbe aussi bien que de Kékulé et en faire une large application.

Boutlerow propose de modifier les formules en mettant les accolades du côté du carbone, pour bien montrer que ce sont les atomes de celui-ci qui s'unissent directement entre eux dans les molécules.

<sup>(4)</sup> Né à Kazan en 1828, mort à Petrograd en 1887, Élève de Zinin, mais plutôt autodidacte, Notice biographique, par Alexeyeff (Bull. Soc. chim., 1887).

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim., 2º série, t. I., 1864, p. 100. Dans un Mémoire précédent (Ibid., t. V. 1863, p. 582), l'auteur rappelle deux publications Sur la constitution chimique des corps et sur l'affinité des molécules polyatomiques (Zeitschr., 1861, p. 549; 1863, p. 500).

Soit un groupement formé de deux atomes de carbone :

$$\begin{array}{ccc} (-C\alpha |H|Cl^2) & \text{est identique à } & (-C\alpha |H|Cl^2) \\ (-C\beta |H|Cl^2) & \text{est identique à } & (-C\beta |H|Cl^2) \end{array}$$

mais 
$$\frac{4 \ \, \mathrm{GH^2\,Cl}}{4 \ \, \, \mathrm{GH^2\,Cl}}$$
 ne peut être le même produit que  $\frac{4 \ \, \mathrm{GH\,Cl^2}}{4 \ \, \, \, \mathrm{GH^3}}$ 

Les deux formules suivantes sont une seule et même expression de la structure du glycocolle :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \mathbb{C}^{\alpha}\,H^2\left(Az\,H^2\right) & \text{ou} & \left\{ \begin{array}{ll} \mathbb{C}^{\alpha}\,O_+(H\Theta) \\ \mathbb{C}^{\beta}\,O_+(H\Omega) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Il n'en est pas de même des deux suivantes :

$$\begin{array}{ll} (\exists H^2, Az \, H^2) & \downarrow (\exists O, Az \, H^2) \\ (\exists O, HO) & \downarrow (\exists H^2 \, H \oplus) \\ (\exists Glycocolle, & Glycolamide. \end{array}$$

« En poursuivant ces vues, nous dit encore Boutlerow, on arriverait à conclure par exemple qu'il peut exister six isomères de l'acide butyrique bibromé.

» On a le droit d'attendre cependant que les corps I et IV d'une part. V et VI d'autre part seront presque identiques. »

Nous ne ferons que mentionner la discussion relative à la structure de l'éthylène. Kolbe admet la formule

$$\frac{\mathrm{GH}^3}{\mathrm{H}} \neq \mathbb{C},$$

correspondant on le voit à notre éthylidène, tandis que Kékulé adopte la formule symétrique qui est la nôtre. Les arguments expérimentaux qui ont décidé notre manière de voir actuelle n'étaient pas encore connus. On semble avoir jugé a priori. Kékulé est partisan de la valence fixe, tandis que nous avons vu

Wurtz, qui adopte la formule éthylidénique, regarder l'un des carbones comme tétratomique et l'autre comme biatomique. Boutlerow estime qu'avec l'une et l'autre on arrive à des résultats analogues. Mais, par malheur, l'attention des chimistes s'était fixée sur les acides bromosuccinique, maléique et fumarique; et l'on trouvait là, pour interpréter la formule de l'éthylène, des difficultés qui ne devaient être résolues que plus tard par la découverte des isoméries géométriques.

Gependant, à part quelques points de détail, on voit que la fusion opérée par Boutlerow nous conduit à nos conceptions actuelles. Il n'y a plus que quelques progrès à faire dans la manière de formuler. Citons un exemple; il est extrait du Mémoire classique où le savant russe a décrit le triméthylcarbinol (1). Voici comment il représente les quatre alcools butyliques :

Mais tout cela n'est que de l'a priori; il fallait réaliser ces prévisions.

La réduction de l'oxyde d'éthylène, aussi bien que celle de l'aldéhyde, donne de l'alcool éthylique (Wurtz). Celle de l'acétone ordinaire donne l'alcool propylique secondaire (Friedel). On généralise ces deux méthodes; mais elles sont bien insuffisantes pour assurer la solution du problème complexe que la théorie réclame de l'expérience.

C'est ici que la synthèse affirme sa supériorité. Les méthodes de Frankland, et particulièrement ses composés organo-zinciques qui devaient être si heureusement remplacés ou complétés ultérieurement par les composés organomagnésieus de MM. Bar-

<sup>4:</sup> Bull. Soc. chim., t. 11, 1864, p. 116.

bier et Grignard (¹), rendent des services signalés. Les composés zinciques occupent, dans la littérature de la synthèse des alcools complexes de la série grasse, une place tout à fait prépondérante. Presque toutes ces recherches sont dues à l'école russe.

Frankland (²) avaient fait agir le zinc-éthyle sur l'éther oxalique; en remplaçant une partie de l'oxygène par des radicaux éthylés, ils créaient une fonction alcool. Gette méthode, appliquée plus tard par Saytzew et Wagner (³) au formiate d'éthyle, fournissait le diéthylcarbinol.

Pebal et Freund (¹), par l'action des chlorures acides sur les composés organo-zinciques, arrivaient à une synthèse très utile des acétones. Ce travail, venant peu après le Mémoire de Kolbe (³), apportait une dernière confirmation à la structure de ces composés dont la réduction était étudiée bientôt par Friedel.

Mais le chimiste qui a le plus fait dans l'œuvre de synthèse des alcools de ce genre c'est Boutlerow; c'est lui en effet qui a réalisé la transformation du chaînon chlorure-acide. — CO Cl,

Х

par alcoylation et hydrogénation, en les chaînons C(OH) (6).

Х

Parmi ses élèves, G. Wagner réalisait bientôt, par une réaction qui n'est pas sans analogie avec la précédente, l'alcoylation-hydrogénation de certaines aldéhydes (7).

Remarquons que le travail où nous avons vu Wurtz arrêté par la constitution de l'hydrate d'amylène est de la même année que la synthèse du triméthylcarbinol de Boutlerow. Nous ne pouvons douter que celui-ci, devant le caractère tertiaire du nouvel alcool de Wurtz, n'eût été à même d'en fixer immédia-

<sup>(1)</sup> Signalons aussi les synthèses par intervention des alcoolates alcalins.

<sup>(2)</sup> Bull. Soc. chim., 1863, p. 70.

<sup>(3)</sup> Liebig's Annalen, t. CLXXV, 1874, p. 351.

<sup>(\*)</sup> Liebig's Annalen, t. CXV, 1860, p. 21 (Répertoire de Chimie pure, t. III, 1861, p. 11).

<sup>(5)</sup> Répertoire de Chimie pure, t. II, 1860, p. 363. Voir ce Chapitre, article acide lactique.

<sup>(6)</sup> Liebig's Annalen, t. CLXXXI, 1876, p. 261.

<sup>(7)</sup> Bull. Soc. chim., nouvelle série, t. II, 1864, p. 106.

tement la structure sur le papier. Il la donne en effet dans son Mémoire (†), sans faire allusion au produit décrit par Wurtz (²), mais en le qualifiant d'alcool tertiaire. Sa synthèse avait été réalisée par Popow (³). Wurtz avait mentionné que l'hydrate d'amylène s'oxyde comme l'amylène lui-même. Dans son dictionnaire (†), son élève G. Salet donne à cet alcool la formule C³H¹¹⁰. H \( \) O. Wurtz avait probablement une raison de se méfier : l'interprétation de la formation de l'amylène par l'alcool amylique ordinaire invoque une transposition moléculaire.

Sans prétendre que la synthèse conduit toujours et partout à des résultats certains, il faut donc reconnaître qu'elle est un des principaux arguments pour déterminer la constitution des composés du carbone. En choisissant l'exemple des alcools, nous avons eu en vue de citer le plus important et en même temps le plus simple. On peut voir que ce sont les méthodes de Kolbe et Frankland qui en font tous les frais.

Mais si la synthèse est si importante, c'est que précisément elle est un instrument mis en mouvement par la théorie. Si notre conception de la réaction synthétique pouvait être inexacte, toutes nos conclusions seraient fausses. C'est le point d'interrogation posé auprès de la synthèse qui a motivé les créations de familles organiques et l'étude collective de celles-ci. Nous étudierons dans un paragraphe ultérieur cette dernière phase du développement de la chimie du carbone.

## III. — La valence, notion philosophique.

Deux courants s'étaient établis à l'origine parmi les promoteurs de la valence. On se rappelle que c'est principalement dans l'étude des composés de l'arsenic, du phosphore et de l'azote que Frankland avait puisé sa notion. Frankland était avant tout un expérimentateur. La variété des types de combi-

<sup>(4)</sup> Bull. Soc. chim., nouvelle série, t. 11, 1864, p. 116.

<sup>(2)</sup> C. R. Acad. Sc., t. LVIII, 1864, p. 971.

<sup>(3)</sup> Liebig's Annalen, t. CXLV, 1868, p. 292.

<sup>\*)</sup> Tome 1, 1871, p. 239.

naison qu'il étudiait était un fait. Il devenait partisan de la variabilité de la valence. En appliquant cette notion à l'étude des composés carbonés et en l'étendant, Couper se conformait à la même tendance. Wurtz suivait : et nous l'avons vu regarder l'éthylène comme contenant un atome de carbone tétravalent et l'autre bivalent.

Toute autre était la mentalité de Kékulé; plus imaginatif qu'expérimentateux, il voyait là surtout une notion philosophique a priori. La valence « est une force constante ou elle n'est rien » aurait-il dit quelque part (1). Et l'on a de toutes les manières tourmenté la science, pour en faire sortir la notion préconçue telle qu'on la désirait (2). La plus curieuse élucubration dans ce domaine fut la combinaison dite moléculaire. Le trichlorure de phosphore PCl3 et l'ammoniaque NH3, par exemple, combinaisons dites atomiques, forment respectivement avec le chlore et l'acide chlorhydrique de ces combinaisons « moléculaires ». On traduit même cette distinction dans les formules; il ne serait pas indifférent d'écrire le pentachlorure de phosphore

$$\begin{array}{c|cccc} CI & & & & & \\ CI & CI & & & & \\ P-CI & & ou & & P-CI & \\ CI & & & & \\ CI & & & & \\ CI & & & & \\ \end{array}$$

La non-volatilité des combinaisons moléculaires comme telles pourrait servir de critérium.

L. Meyer, auteur des « Théories modernes de la Chimie » (3) qui nous a dit sur les questions à la mode à son époque (4) beau-

<sup>(1)</sup> Nous n'avons pu retrouver l'origine de cette citation que nous reproduisons de mémoire.

<sup>(2)</sup> Un de mes collègues les plus anciens, savant mathématicien qui a suivi autrefois à Gand les cours de Kékulé, m'a souvent rappelé la manière dont l'illustre chimiste torturait l'attention de son auditoire, son esprit et les faits, pour démontrer la constance de la valence. G'est le souvenir le plus vivace que semble avoir laissé le Cours de Chimie, après 50 ans, dans cet esprit précis.

<sup>(3)</sup> Traduction. Paris, Carré, 2 vol., 1887-1889.

<sup>(4)</sup> La première édition date de 1864.

coup de choses fastidieuses (car rien n'est fastidieux en science que ce qui manque de base), nous signale par exemple que nous connaissons deux chlorures de mercure, Hg Gl et Hg Gl<sup>2</sup>. Le mercure est-il monovalent ou bivalent? Beaucoup seraient tentés de répondre que c'est un fait, que l'on ne discute pas les faits, que l'on en tire la conséquence directe jusqu'à ce qu'il soit prouvé, sans intervention d'hypothèse, qu'il faut traduire autrement le résultat de l'expérience.

L. Meyer n'est pas de cet avis; il a commencé par déclarer au début de son chapitre, que, pour s'engager dans des discussions de ce genre, « il est nécessaire de chercher à expliquer les régularités que l'expérience nous montre dans la constitution des composés chimiques, en supposant aux atomes une capacité de saturation constante, une valeur chimique invariable ».

Hélas! que nous voilà loin de Claude Bernard qui nous disait que, pour un expérimentateur, le meilleur système philosophique est de n'en pas avoir, et de Sainte-Claire Deville qui nous conseille de subir les théories sans y croire!

Mais où peut-on s'arrêter lorsque l'on prétend trouver la réalité à la lumière du vraisemblable? Cependant L. Mever compare l'affinité à l'aimantation. La force d'un aimant se mesure sculement au poids maximum qu'il peut supporter. On arrive ainsi fatalement à l'idée des combinaisons non saturées. C'est PCI<sup>3</sup>, et non plus PCI<sup>3</sup>, qui donne la mesure. L'oxyde de carbone devient une combinaison non saturée; cependant il ne se combine à l'oxygène qu'à une température assez haute. C'est que, pour faire entrer l'oxygène en réaction, il faut d'abord scinder sa molécule. Et pourquoi le cas du phosgène serait-il plus embarrassant? Il faut l'influence de la lumière pour provoquer la combinaison du chlore à l'oxyde de carbone, et l'on a cherché à invoquer cette circonstance pour rejeter la présence d'affinités libres dans ce dernier. « Mais, nous dit L. Meyer, cet argument n'est pas solide, en ce sens que l'intervention de la lumière s'explique parce qu'elle est nécessaire pour désunir les deux atomes de chlore qui forment la molécule (1), »

<sup>(1)</sup> Loc. cit, p. 387.

Citons un autre exemple. Pb Cl² était le chlorure le plus élevé du plomb; cependant on connaissait Pb(CH¹). Le plomb serait donc tétravalent? Mais alors Pb Cl²? « Cette contradiction apparente se résout très simplement : il suffit de supposer que dans le chlorure deux affinités de l'atome de plomb sont saturées par des liaisons de deux atomes du métal entre eux (¹). » Le chlorure de plomb n'est donc pas

Et la notion de proportionnalité, que les anciens chimistes avaient voulu tellement solide qu'ils préféraient lui laisser son caractère empirique et terre à terre, n'échappe pas aux remaniements philosophiques des professeurs de 1860:

« Nous appelons équivalents les quantités de différents corps simples qui peuvent relier le même nombre d'atomes, non liés entre eux, d'un seul ou de plusieurs corps simples (²). »

Quoi qu'il en soit, du moment que les savants donnaient à la valence l'objectivité que nous venons de constater, ils se trouvaient bien vite devant un problème qui, à ce point de vue, pouvait sembler fondamental. Voici comment le juge Ladenburg dans son *Histoire de la Chimie*:

« L'identité, dont on avait d'abord douté, des éthers carboniques contenant deux radicaux alcooliques différents, qui fut ensuite établie, avait une valeur décisive. Ce n'est qu'après avoir été fixé sur ces faits que l'on put admettre l'égalité des quatre valences du carbone, ce qui est la première condition indispensable pour qu'on puisse avoir confiance aux « formules de structure » aujourd'hui très employées (³). »

Pour un fait qui lui paraît aussi indispensable, il faut avouer que Ladenburg ne se montre pas bien exigeant sur la valeur des preuves.

Dans le même ordre d'idées. L. Mever estimait que l'iné-

<sup>(1)</sup> Lec. cit., p. 393.

<sup>(2)</sup> Loc. cit., p. 379.

<sup>(3)</sup> Histoire, p. 253.

galité des valences du phosphore entraînerait l'existence de deux oxychlorures, qui, d'après les considérations antérieures, seraient

$$P = \begin{array}{cccc} CI & O & et & P & CI & CI \\ CI & O & et & P & CI & CI \end{array};$$

or, on n'en connaît qu'un seul.

La question de l'équivalence des quatre atomicités du carbone a été l'objet, de la part de L. Henry, d'expériences longues et très intéressantes. Nous nous contenterons d'en indiquer le principe (¹).

Si l'on considère que dans l'acide acétique le chaînon —COOH provient de —CN de l'acétonitrile, et que nous donnions à ce chaînon l'indice z, nous pouvons nous proposer de préparer les acétonitriniles  $\beta, \gamma, \delta$ . Si les quatre acétonitriles z,  $\beta, \gamma, \delta$  sont identiques, on déclare que les quaire valences du carbone le sont également.

En chlorant l'acide acétique, l'acide monochloracétique sera chloré en  $\beta$ ; sa cyanuration, suivie de l'élimination de  $\mathrm{CO}^2$ , nous conduira à l'acétonitrile  $\beta$ . La chloruration de l'acide malonique nous conduira à un produit de substitution correspondant à un acide monochloracétique  $\gamma$  et un acétonitrile de même indice. Et ainsi de suite. On peut exécuter les mêmes recherches su les nitroméchanes. Les produits  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont identiques.

Mais s'ensuit-il que les quatre atomicités du carbone soient elles-mêmes identiques? Évidemment non. Si les deux oxychlorures de phosphore qu'imagine L. Meyer étaient suceptibles d'exister théoriquement, il est extrêmement probable que, pratiquement, ils scraient représentés tous deux par un seul composé. Dans tous les cas, ce qui est de simple logique, c'est que, de l'existence d'un seul oxychlorure de phosphore, il n'est nullement fondé à décréter l'identité des einq valences du phosphore. Les auteurs de semblables travaux se sont appuyés sur une hypothèse comme sur terre ferme : ils admettent le

Notice sur Louis Hemy (Annuaire de l'Académie royale de Belgique 1913, p. 56).

remplacement d'un résidu par un autre sans modification, hypothèse d'une valeur très contestable.

En outre, ils font ou veulent faire une généralisation. Admettons que les quatre acétonitriles soient différents. Pourquoi déclarerait-on le fait général et dépendant de la valence? Qu'est-ce que la valence? Est-ce autre chose qu'une abstraction? Par contre, si les quatre acétonitriles sont identiques, est-ce plus qu'un fait particulier? Cette généralisation n'est justifiée, dans l'esprit des professeurs de 1860, que parce qu'ils croient à l'objectivité de la valence.

N'est-il pas curieux de voir comme cette notion, qui a rendu à la Chimie organique tant et de si grands services, a échoué chaque fois qu'on a voulu l'introduire dans le domaine de la philosophie de la science? Cet outil, merveilleux pour le carbone, est mis en échec par le premier venu des métaux. On dira peut-être que la Chimie organique a été faite avec la valence. Un grand chimiste a dit que « la chimie crée son objet »; et qui sait si, dans un empire immense comme celui du carbone, nous n'avons pas délimité jusqu'aujourd'hui notre domaine aux cas comportant la validité de la tétravalence?

## IV. - Les isoméries optiques et géométriques.

En 1860, dans deux leçons faites devant la Société chimique, Pasteur exposait les résultats de dix années de recherches sur ce qu'il a appelé la dissymétrie moléculaire.

Tous les objets, quels qu'ils soient, peuvent être rangés en deux classes, les superposables et les non superposables. Dans la première, on place par exemple un escalier droit, une tige à feuilles opposées, un cube : dans la seconde, un escalier tournant, une tige à feuilles insérées en spirale, une vis, une main, un tétraèdre irrégulier.

Dans les objets dissymétriques, il y a à distinguer la dissymétrie cristalline de la dissymétrie moléculaire. La première est celle du quartz, par exemple, dont les cristaux dévient la lumière polarisée, et ne sont pas superposables; lorsque les cristaux sont détruits, par fusion par exemple, le quartz perd tout pouvoir rotatoire. Pasteur compare ce cas à celui d'un escalier tournant construit avec des éléments symétriques, disons avec des cubes.

Au contraire, la dissymétrie moléculaire est, comme l'indique son nom, une propriété inhérente à la molécule elle-même. L'acide tartrique, non seulement existe sous deux modifications cristallines non superposables, qui se ressemblent comme la main droite et la main gauche, mais les solutions de ces deux modifications ont un pouvoir rotatoire inverse. Si on les mélange en quantités égales, le pouvoir rotatoire disparaît, tandis qu'il se manifeste une élévation de température, et que, si les solutions sont assez concentrées, il cristallise un nouvel acide (paratartrique). Pasteur voit dans ces faits de véritables cas d'isomérie (1).

« Nous savons donc, d'une part, que les arrangements moléculaires des deux acides tartriques sont dissymétriques, et, de l'autre, qu'ils sont rigoureusement les mèmes, avec la seule différence d'offrir des dissymétries de sens opposés. Les atomes de l'acide droit sont-ils groupés suivant les spires d'une hélice dextrorsum, ou placés au sommet d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel ou tel assemblage dissymétrique déterminé? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'un doute, c'est qu'il y a groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement dissymétrique inverse de celui-ci. Nous savons enfin que l'acide paratartrique résulte de la juxtaposition de ces deux groupements d'atomes inversement dissymétriques (²). »

Parmi les objets dissymétriques, Pasteur nous a cité le tétraèdre irrégulier. Le carbone tétravalent peut être figuré par un tétraèdre. Lorsque les quatre angles de celui-ci sont occupés par quatre éléments ou groupements d'éléments différents, il est susceptible d'exister sous deux formes non super-

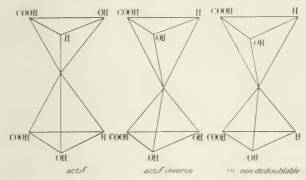
<sup>(1)</sup> Lecons de Chimie professées en 1860, p. 23. Paris, Hachette; 1861.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 25.

posables et de sens inverses. C'est l'application à la valence, des faits observés par Pasteur. Gette application est l'œuvre de M. Lebel (¹) et de Van't Hoff (²). Le carbone tétrasubstitué différemment prend le nom de carbone asymétrique. La présence d'un carbone asymétrique dans une molécule entraîne, sauf quelques possibilités à discuter, l'isomérie optique.

La nouvelle théorie eut un grand succès. Elle expliquait immédiatement une foule de cas qui avaient intrigué les chimistes; celui de l'acide lactique était l'un des plus simples.

Cependant, le pouvoir rotatoire devenant dépendant du carbone asymétrique, la présence de deux atomes de cette nature dans une molécule amenait des conséquences nouvelles. Pasteur, outre les trois isomères que nous avons signalés pour l'acide tartrique, avait reconnu l'existence d'un quatrième : l'acide non dédoublable. Elle s'expliquait naturellement, on pourrait dire qu'elle s'imposait. Van't Hoff les figurait comme suit :



L'inactif dédoublable était un mélange, et, si cette conception n'était pas tout à fait conforme à l'idée qu'on aurait pu se faire des faits observés par Pasteur, au contraire l'inactif non dédoublable trouvait là une excellente expression de ses propriétés.

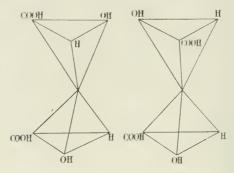
La notion du carbone asymétrique avait conduit MM. Lebel

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. chim., 1874, p. 337.

<sup>(2)</sup> La Chimie dans l'espace, 1874. Seconde édition sous le titre : Dix années dans l'Histoire d'une théorie. Rotterdam, Bazendyk; 1887.

et Van't Hoff a une déduction de grande importance : l'isomérie géométrique. Voici comment :

Envisageons, par exemple, l'une des isoméries actives de l'acide tartrique. A regarder superficiellement les représentations dans l'espace, on pourrait croire qu'elle est susceptible d'exister sous plusieurs formes, par exemple:



mais l'interprétation logique des hypothèses est que, le tétraèdre supérieur étant superposable à l'inférieur, dans le fait ils se superposent. C'est ce que certains auteurs ont appelé l'hypothèse restrictive. Une seule valence réunit les deux atomes de carbone, par conséquent ils sont mobiles autour de cet axe.

Il n'en va pas de même si une double liaison réunit les carbones. On a interprété de cette manière l'isomérie longtemps inexpliquée des acides maléique et fumarique, dérivés de l'acide tartrique:





C'est là l'isomérie géométrique. Le pouvoir rotatoire ne peut être invoqué ici pour différencier les deux isomères; on cherche à le faire par d'autres moyens. Pour les acides maléique et fumarique, l'un d'eux, à l'opposé de l'autre, est susceptible de fournir directement un anhydride; on lui attribue la position cis; trans reste pour l'autre. Cette réaction, qui est devenue presque une règle, a été appliquée dans d'autres domaines; et bien que la vérification expérimentale soit assez précaire, l'isomérie géométrique a enregistré des succès dont il semble impossible de méconnaître l'importance. En même temps, ces principes s'appliquaient à d'autres éléments et notamment à l'azote; on admettait les types suivants pour les oximes isomériques :

X.C.H X.C.H
OH.N NOH
anti syn

D'ailleurs, pour des éléments autres que l'azote, on découvrait aussi des combinaisons douées du pouvoir rotatoire. Ce n'est pas à dire que ces résultats ne souffrent pas de certaines difficultés ou exceptions; mais il y a toujours lieu d'espérer qu'elles rentreront dans l'ordre.

Notre but ne peut être de faire l'examen de ces détails, et nous avons seulement en vue d'esquisser l'histoire de la méthode expérimentale dans son ensemble. Dans cet ordre d'idées, le lecteur peut voir que, plus nous avançons, plus nous perdons contact avec l'expérience directe. La tétravalence du carbone était une hypothèse; nous en avons fait un principe, en trouvant une explication pour les cas dissidents. Nous nous sommes appuyés sur ce principe nouveau sans plus le discuter. Pasteur a découvert des faits au sujet desquels on pourrait répéter ce que Lavoisier disait de ceux mis en lumière par Stahl, que ce sont des vérités éternelles. Nous leur appliquons le principe nouveau, et le lecteur peut voir que nous sommes en train d'en faire un troisième tremplin à l'aide duquel nous allons nous élancer vers les hautes conceptions.

Une curieuse application de ces préceptes à été faite dans l'étude de l'inosite. Ce sucre intéressant, découvert par M. Maquenne, a été décrit par son auteur comme hexahydroxybenzène. Le benzène donne par hydrogénation le cyclohexaméthylène; toutes les analogies, tous les rapprochements, toutes les vraisemblances donnent au benzène une formule qui est l'hexagone de Kékulé ou une figuration qui en approche. L'inosite est donc:

Aucune objection sérieuse ne nous semble pouvoir être faite à cette formule. Elle est telle parce que, dans l'état de nos théories, nous ne voyons pas comment elle pourrait être autrement. Mais ce n'est pas, pour cette raison, une certitude.

Or un problème de chimie optique s'y rattache. L'habile chimiste qu'est M. Maquenne a découvert plus tard une inosite active, et la question se pose de savoir si la formule précédente représente des carbones asymétriques. Si nous admettons, au pied de la lettre, ce que nous avons appelé plus haut l'hypothèse restrictive, il n'y en a pas. Il n'en est plus de même, au contraire, si nous attribuons la fixité dans l'espace au groupement (OH) et à l'hydrogène. On voit que les deux hypothèses peuvent se prêter un mutuel appui, mais que nous nous éloignons de plus en plus d'une déduction rigoureuse des résultats de l'expérience.

# V. - Le noyau benzénique.

Les hypothèses sur l'existence et la structure du noyau benzénique ont, pour ainsi dire, présidé à l'édification de toute la série aromatique. Il est donc important de chercher à connaître leur origine et à scruter leur caractère. La première et la plus célèbre est celle de Kékulé. La première Note à son sujet a paru en janvier 1865 dans le Bulletin de la Société chimique de Paris (¹). Voici comment elle débute :

« La théorie de l'atomicité des éléments et surtout la notion

<sup>(1)</sup> Tome III, 1865, p. 98.

de la tétratomicité du carbone ont permis d'expliquer d'une manière très satisfaisante la constitution d'un grand nombre de substances organiques, de toutes celles que j'ai désignées sous le nom de substances grasses. On n'a pas encore tenté, que je sache, d'appliquer les mêmes vues théoriques aux substances aromatiques. J'avais bien fait entrevoir, lorsque j'ai publié, il y a sept ans, la théorie de la tétratomicité du carbone, que j'avais une idée toute formée à cet égard (¹), mais je n'avais pas jugé à propos de la développer en détail. »

Voici en quels termes Kékulé a raconté lui-même l'origine de sa brillante conception (2):

« Pendant mon séjour à Gand en Belgique, j'habitais une élégante chambre de jeune homme dans la rue principale, mais mon cabinet de travail donnant sur une ruelle latérale n'était pas éclairé pendant le jour. Pour le chimiste qui passe sa journée au laboratoire, ce n'était pas un inconvénient. J'étais en train d'y écrire mon Traité, mais cela n'allait pas, mon esprit était ailleurs. Je tournai mon fauteuil du côté de la cheminée et je m'assoupis. Les atomes se mirent à danser devant mes yeux. Cette fois de petits groupes se tenaient modestement au second plan. Ma vision, aiguillonnée par des images répétées du même genre, s'étendit bientôt à des figures plus grandes de formes diverses. De longues rangées souvent très rapprochées se meuvent en se roulant et se tordant comme des serpents. Et là, qu'est-ce que c'est? L'un d'eux mord sa queue, continuant à tourner ironiquement devant mes veux. Je m'éveillai en sursaut, et, cette fois, aussi, je passai le reste de la nuit à étudier les conséquences de mon hypothèse. »

Kékulé ne va pas nous présenter une théorie patiemment jalonnée sur l'expérience. Ce sera une œuvre d'imagination. Elle aura besoin d'être confirmée, l'auteur ne s'en cache pas.

Ses conséquences pourraient peut-être guider quelques chimistes dans leurs recherches. J'espère voir cette théorie

<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem., t. CVI, p. 156.

<sup>(2)</sup> A la « fête du benzol » (Berichte d. d. chem. Ges., 1890, p. 1306).

rapidement confirmée ou réfutée par les nombreuses expériences qui sont en voie d'exécution (1). »

Pour formuler la constitution des substances aromatiques il faut tenir compte des faits suivants :

« 1° Les substances aromatiques, même les plus simples, sont toujours relativement plus riches en carbone que les substances grasses analogues; 2° il existe dans le groupe aromatique des substances homologues, c'est-à-dire des corps qui diffèrent entre eux par n  $\text{C-H}^2$ ; 3° les corps les plus simples appartenant au groupe aromatique contiennent six atomes de carbone au moins. De plus, sous l'influence des réactifs énergiques, on dérive toujours, même des matières relativement compliquées, des substances qui ne renferment que six atomes de carbone (benzine, alcool phénique, acide picrique, acide oxyphénique, aniline, quinone, chloranile, etc.) (²). »

Dans les substances grasses, les atomes de carbone voisins sont unis par une affinité; on peut admettre que dans certains composés ils le soient par deux; on peut encore admettre que, dans une chaîne, la première liaison se fasse par une, la seconde par deux, la troisième par une, la quatrième par deux affinités, et ainsi de suite. Une chaîne ouverte de ce genre pourrait être admise pour la quinone, la chloranile, etc. Une chaîne fermée serait le noyau des substances aromatiques en général. Voici comme il les figure :

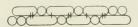


Fig. 1. - Chaîne ouverte.



Fig. 2. - Chaine fermée.

Au noyau sont attachées des chaînes latérales; les substitutions peuvent se faire dans celles-ci ou dans la chaîne cyclique.

Dans ce premier Mémoire, il n'est pas question de l'hexagone. L'auteur se contente de signaler que l'isomérie des acides oxybenzoïques par exemple est due à la position relative de OH et de GO<sup>2</sup> H.

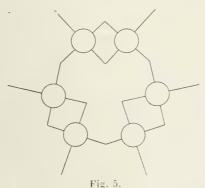
<sup>(1)</sup> Bull. Sec. chim., 2º série, t. 111, 1865, p. 98.

<sup>(2)</sup> Ibid., p. 99.

Kékulé publiait, un an après, un Mémoire (¹) plus étendu sur les composés aromatiques, où dans la seconde partie, après les considérations faisant l'objet de la Note précédente, il figure pour la première fois l'hexagone; mais il émet en même temps une formule triangulaire qui a peut-être été la première idée de la formule prismatique de Ladenburg :

Cette dernière, sous la forme que Kékulé lui donnait, ne pouvait résister à la vérification expérimentale; aussi n'en fait-il plus mention dans son Traité.

Dans celui-ci, après avoir donné les conditions qui doivent guider dans la recherche de la constitution des substances aromatiques, à peu près comme dans son premier Mémoire, il figure comme nous l'avons vu la chaîne ouverte et la chaîne fermée. Mais il ajoute que peut-être celle-ci pourrait être représentée plus clairement par la figure que nous reproduisons exactement:



<sup>(1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm., t. CXXXII, 1865, p. 129. Le fascicule a été distribué le 8 février 1866.

Cependant, presque tout l'exposé roule sur le thème du premier Mémoire; seulement à la fin il fixe l'attention du lecteur sur les isoméries que prévoit l'hexagone, se contentant pour ce dernier de la représentation de la figure 3. La question était encore à l'étude, et, dans le laboratoire de Kékulé notamment, on ne négligeait rien pour l'élucider. On ne tarda pas à vérifier dans des cas nombreux l'existence des isoméries prévues par l'hexagone. Körner proposa, pour les trois familles de produits bisubstitués, les préfixes ortho, métha, para, et, prenant comme point de départ l'atome a de l'hexagone, démontra que ce dernier renferme deux ortho (b et f), deux méta (e et c), et un para (d).

Cependant, sous une impulsion que nous avons attribuée à Boutlerow, on cherchait à donner aux formules plus de précision. On en était arrivé à y figurer des doubles liaisons pour les dérivés dits non saturés. En apparence, rien n'était plus facile pour l'hexagone que de satisfaire cette tendance :



Fig. 6.

mais l'ère des difficultés allait commencer pour lui. On rentrait dans le domaine de la philosophie.

On prétendit que la formule hexagonale ne rendait pas compte des faits. Il est bien prouvé qu'il n'existe qu'un seul dérivé ortho-bisubstitué du benzène, et pourtant l'hexagone, avec ses doubles liaisons, en prévoit deux (ab et af). Kékulé répondit par ce qu'on a appelé la théorie des oscillations, tout en faisant remarquer qu'il ne faut pas attacher trop d'importance à l'objection soulevée contre l'hexagone.

D'autres figures tentèrent de se substituer à celle proposée par Kékulé. Les formules de Dewar (1) (fig. 7), de

<sup>(1)</sup> Proc. Roy. Soc. Edimb., 1866-1867, p. 82.

Claus (1) (fig. 8), de Ladenburg (2) (fig. 9) furent successivement mises en avant :

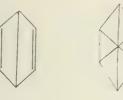


Fig. -.



Fig. 9.

Fig. 8.

Il fut un moment où cette dernière semblait rallier tous les suffrages.

L'un des maîtres de la chimie contemporaine a, vers 1885, consacré une dizaine d'années à l'étude expérimentale de cette question. A ce moment, l'application de la valence à l'isomérie optique, par MM. Lebel et Van't Hoff, avait été couronnée d'un plein succès; c'était un nouveau titre sérieux pour les modèles de Kékulé. M. Baeyer admet la réalité objective de cette conception. Le trait qui réunit deux atomes de carbone dans une formule figure une force, deux traits figurent deux forces. Et il se demande:

« Pourquoi, en se transformant en charbon, le carbone acétylénique dégage-t-il du calorique? Pour répondre à cette question, il est indispensable de discuter la position des atomes dans l'espace. »

M. Baeyer imagine la théorie des tensions. Avec des atomesmodèles de carbone dont les quatre atomicités sont figurées aux extrémités de deux axes perpendiculaires, il faut, pour construire des chaînes fermées à nombres d'atomes différents, exercer sur ces axes des tensions différentes suivant la figure que l'on se propose de réaliser. M. Baeyer croit que ces tensions exercent une influence sur la stabilité de la molécule.

L'auteur part de l'éther succinylo-succinique obtenu par

<sup>(1)</sup> Theor, Betrachtungen u. deren Anw. zur Sysl. d. org. Chem. Fribourg; 1867.

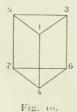
<sup>(2)</sup> Berichte, 1869, p. 140 et 172.

l'éther succinique sodé :

L'éther succinylo-succinique perd H<sup>2</sup> par oxydation, en donnant l'éther dioxytéréphtalique. La réduction de celui-ci régénère le précédent. Ladenburg a fait observer avec raison que ces réactions conduiraient à la formule de Dewar, mais cette objection ne semble pas avoir arrèté M. Baeyer, qui oppose au prisme de Ladenburg un fait significatif.

D'après ses expériences, dans la transformation de l'éther succinylo-succinique en éther dioxytéréphtalique, aussi bien que dans la transformation inverse, les situations respectives des carboxyles et des hydroxyles restent les mêmes. Dans ces conditions, le prisme doit être rejeté.

En effet, en supprimant du prisme une arête verticale, et à chaque base une arête horizontale, nous pouvons en faire un hexagone :



De cette manière, du prisme à l'hexagone, un rapport para peut subsister, mais pas deux. Pour que ce dernier cas se présente, il faudrait supprimer deux arêtes verticales; cela conduirait au bitriméthylène sans que l'hydrogénation puisse être complète.

Étant admis que le benzène est un dérivé normal du cyclo-

hexaméthylène, l'auteur n'a plus qu'à déterminer comment disparaissent les doubles liaisons. Cette méthode, qu'il a reniée plus tard, il l'a appliquée spécialement à l'étude des produits de réduction des acides phtalique et téréphtalique. Prenons quelques exemples dans le vaste programme de ces recherches.

L'auteur admet que, par analogie avec ce que l'on constate pour les acides de la série grasse, la bromuration des acides hexahydrés s'exerce sur le chaînon le plus voisin du carboxyle. Acceptons le principe. La monobromuration de l'acide hexahydrotéréphtalique donnera:

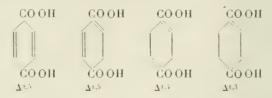
L'action de la potasse fournit un acide tétrahydré; on conclut pour lui à la constitution suivante, désignée par  $\Delta^{+}$ :

Mais il existe un second acide tétrahydré,  $\Delta^2$ , prévu par la théorie; on l'a isolé; l'action de l'acide bromhydrique le transforme en un acide hexahydré, monobromé en  $\beta$ ; en effet, il est différent du précédent, et, traité par la potasse, il donne le même acide tétrahydré  $\Delta^1$ .

Voici, maintenant, comment l'auteur cherche à démontrer que, dans ces deux acides  $\Delta^1$  et  $\Delta^2$ , les liaisons doubles existent entre deux carbones voisins. Il existe cinq acides bibromés hexahydrés : deux proviennent de l'action de 2 H Br sur les acides bihydrés, un provient de la substitution bibromée de l'acide hexahydré, deux de l'addition du brome aux acides

tétrahydres  $\Delta^{\dagger}$  et  $\Delta^{2}$ . Les trois premiers isomères donnent de l'acide hexahydré par réduction. Au contraire, les deux derniers, dans les mêmes conditions, perdent  $\mathrm{Br^{2}}$ , régénérant l'acide tétrahydré (¹). L'auteur en conclut que les deux atomes de brome y sont voisins (²). La conclusion n'est pas justifiée : le fait que le brome s'additionne suffit à démontrer que son départ n'a rien de significatif. L'auteur a traduit le premier fait par une formule et invoque, pour expliquer le second, la formule qu'il a ainsi forgée.

M. Baeyer a isolé quatre acides téréphtaliques bihydrés; il leur attribue les formules suivantes :



 $\Delta^{2.5}$  se forme directement par réduction;  $\Delta^{1.5}$ , par ébullition de la solution aqueuse du précédent;  $\Delta^{1.3}$ , par KOH sur l'hexahydrobibromé; il donne par réduction  $\Delta^{2}$ ;  $\Delta^{1.5}$  se forme par isomérisation de  $\Delta^{2.5}$  au moyen de la soude.

On pourrait croire que la formation de  $\Delta^{2,5}$ , par réduction directe de l'acide téréphtalique, milite en faveur de la formule de Dewar, ou même de celle de Glaus, l'auteur de cette dernière y ayant apporté quelques tempéraments. M. Baeyer estime que la formule admettant les doubles liaisons entre carbones voisins en rend compte tout aussi bien, étant donnée la « règle de Thiele ». Gelle-ci admet, avec certains exemples à l'appui, qu'un groupement

$$CH = CH$$
  $CH = CH =$ 

<sup>(1)</sup> Liebig's Annalen, t. CCLI, 1889, p. 260.

<sup>(2)</sup> La première réaction de ce genre a été décrite, croyons-nous, par M. Couturier qui a observé que la potasse enlève simplement Br<sup>2</sup> au bromure de tétraméthyléthylène (CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup> C Br<sup>3</sup> C Br (CH<sup>2</sup>)<sup>2</sup> (Ann. de Chim. et de Phys., 6° série, t. XXVI, 1899, p. 447). Ce même bromure, réduit par M. Baeyer au moyen du zinc et de l'acide acétique, a donné également du tétraméthyléthylène (Berichte, année 26, p. 256°).

devient par réduction

$$-CH^2-CH=CH,CH^2$$
.

L'isomérisation de  $\Delta^{2,5}$  en  $\Delta^{1,5}$ , puis en  $\Delta^{1,5}$ , se fait également conformément à une règle, généralisation de quelques cas observés dans la série grasse pour les acides non saturés. Suivant elle, la double liaison tendrait à se rapprocher du chaînon carboxyle:

CH<sup>2</sup> = CH.CH<sup>2</sup>.COOH acide inconnu CH<sup>3</sup>.CH = CH.COOH acide crotonique stable

COOH.CH<sup>2</sup>.ČH = ČH.CH<sup>2</sup>.COOH acide hydromuconique  $\Delta^{37}$  se transforme par Na OH en le suivant: COOH.CH<sup>2</sup>.CH<sup>2</sup>.CH = CH.COOH

On voit quel rôle important joue l'analogie dans les travaux de M. Baeyer. Un autre exemple va nous le montrer. Dans une première publication, il avait cru devoir rejeter la formule de Kékulé, parce que bon nombre d'acides hydrés, au lieu de se voir scindés à l'endroit de la double liaison, perdent simplement l'hydrogène excédent. L'auteur est revenu plus tard sur cette déduction hâtive. Il a fait valoir que le stilbène s'oxyde en se scindant, à l'opposé de ce que l'on observe pour le phénanthrène

La double liaison dans une chaîne fermée est scindée plus difficilement que dans une chaîne ouverte : telle est la conclusion de l'auteur.

On pourrait logiquement en tirer une autre; c'est que toute déduction de ce genre, et particulièrement tout rapprochement entre chaînes ouvertes et fermées, sont bien sujets à caution; c'est qu'il est dangereux d'ériger les réactions en règles. La règle de Thiele notamment, vérifiée pour un certain nombre de cas et souvent invoquée par M. Baeyer, échoue devant le composé le plus simple et le mieux connu, le biisopropényle (1).

Cependant, dans une conférence (2) qu'il a faite en vue de résumer les recherches qu'il avait exécutées dans cette voie jusqu'en 1890, M. Baeyer semble avoir préféré discuter la formule de Claus d'un point de vue plus général. Voici pour quelles raisons il propose à ce moment de l'écarter :

« Beaucoup de chimistes admettent pour le camphre la formule

» L'hydrocamphène de Kachler et Spitzer serait, d'après cela, un dérivé d'un isomère du tétrahydrobenzol que j'appellerai le norhydrocamphène



Norhydrocamphène.

Tétrahydrobenzène.

et qui scrait un dérivé naphtalinique du tétraméthylène,



Fig. 11.

et, conformément à cela, il résiste aux agents d'oxydation.

» Si ces déductions étaient confirmées, cela prouverait que a liaison para d'un anneau hexaméthylénique est stable et ne se comporte pas comme une double liaison.

<sup>(1)</sup> Courtor, Bull. Sec. chim., 3e série, t. XXXV, 1906, p. 973.

<sup>(2)</sup> Berichte d. d. chem. Ges., 1890, p. 1272.

» Appliquons-les au dihydrobenzène qui serait, d'après Claus :



Fig. 12.

» Si, maintenant, construisant cette formule en modèles, on recherche, parmi toutes les constructions qui peuvent en dériver, celle qui correspond au plus faible écartement des directions mutuelles normales des atomes de carbone, on constate que la construction avantagée est un tétraméthylène dont les carbones opposés sont réunis deux à deux par un atome de carbone. On a ainsi un octaèdre :



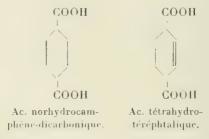
Fig. 13.

on ne peut concevoir comment un corps de ce genre pourrait être tellement instable qu'il se transformât immédiatement en une chaîne avec deux doubles liaisons. Si l'on parvenait à la préparer, je crois qu'il serait différent du dihydrobenzène; la théorie des liaisons para serait définitivement écartée.

" L'étude des produits de réduction de l'acide téréphtalique permet de conclure que l'anneau benzénique a trois doubles liaisons et se comporte comme tel dans la réduction. On pourrait croire cependant que, les conditions venant à changer, il se forme une construction du benzène ne répondant pas à la formule de Kékulé. La formation d'un tétrahydrobenzène pourrait conduire à



- » C'est possible; il doit exister des conditions réalisables pour transformer le benzène en dérivé du camphre, tout comme on peut transformer le camphre en cymène. Mais une telle réaction ne peut être nette; elle est le résultat de forts ébranlements.
- » Dans le benzène, les atomes de carbone voisins sont en liaison; la rigidité de la chaîne empêche les atomes non voisins d'entrer en liaison; c'est aussi le cas pour l'hexaméthylène. Ce qui le prouve, c'est l'incapacité de l'acide hexahydroisophtalique à donner un anhydride; celui-ci peut se former (acide glutarique) lorsque la mobilité de la chaîne n'est pas limitée.
- » L'acide tétrahydrotéréphtalique est un dérivé du benzène; l'acide dicarbonique qui correspondrait au norhydrocamphène n'en serait pas un :



- » Malgré sa fixité intérieure, le benzène doit encore être regardé comme un anneau, et peut toujours donner une chaîne hexagonale par des réactions lentes. Les acides hydrotéréphtaliques et la quinone sont de vrais dérivés du benzène, comme le propane est un dérivé du propylène. Il est possible que le norhydrocamphène puisse s'obtenir à partir du benzène, mais il appartient à une autre série et il y a entre eux les mèmes rapports que du triméthylène au propylène. »
- M. Baeyer, ayant successivement combattu les différentes formules proposées pour le benzène, se voit forcé d'adhérer à

celle qui reste encore débout; debout mais pas indemne, et il est bien forcé de lui crouver des tempéraments. Il adopte une formule centrique qu'il appelle idéale, en ce sens qu'il la regarde comme une abstraction; il place à côté d'elle la formule avec doubles liaisons; la réalité se trouverait au milieu:



Telle était la conclusion du discours qu'il adressait à Kékulé, lors du 25° anniversaire de l'hexagone. Le Jubilaire dut se demander quel avantage elle pouvait bien présenter, et sur l'hexagone primitif de 1866, et sur la manière dont il avait envisagé les choses autrefois par sa «théorie» dite des oscillations.

Les conclusions de M. Baeyer devaient d'ailleurs encore subir un curieux revirement. En 1892, ayant étudié la réduction de l'acide phtalique, il soumet de nouveau à une étude approfondie la constitution du noyau benzénique. Prenons comme exemple les deux points suivants :

1º La réduction de l'acide phtalique conduit à l'acide dihydro  $\Delta$  : l'auteur considérait antérieurement ce résultat comme inexplicable par la formule de Claus. Celle-ei conduisait à la constitution  $\Delta^{3,6}$ :



et à ce moment il croyait, conformément à des règles que nous avons rappelées, que l'isomérisation de  $\Delta^{3,6}$  en  $\Delta^{3,5}$  était impossible.

Mais il a isolé l'acide  $\Delta^{2.6}$ , dont la tendance à l'isomérisation le conduit à formuler un nouveau principe, à savoir que l'hydrogène se dirige vers le côté le plus négatif de la molécule. Aussi, d'après lui, « l'étude de la réduction d'un composé benzénique

est incapable de fournir une conclusion sur la constitution du benzène ». C'était bien sévère pour ses travaux antérieurs.

2º Au contraire, il estime maintenant que c'est l'oxydation des hydrures qui a le plus d'intérêt pour l'étude du benzène. Il y a là une nouvelle théorie. Il a constaté que l'oxydation de



donne de l'acide benzoïque et de l'acide carbonique, tandis que



ne donne que de l'acide phialique dans les mêmes conditions.

Sait-on pourquoi l'acide carbonique se dégage dans l'oxydation de  $\Delta^{3,\circ}$  et de  $\Delta^{2,\circ}$ ? C'est que l'ébranlement moléculaire provoqué par le départ de l'hydrogène secoue les atomes auxquels celui-ci est attaché, et  $CO^2$  tombe, tout à fait comme d'un noyer que l'on gaule.

L'explication a un tour ingénieux. Mais, dira-t-on, comment se fait-il que le composé  $\Delta^{2.6}$  soit le siège du même phénomène ? Il n'y a qu'à adopter la formule de Claus pour tout élucider; mais nous ferons grâce au lecteur de la démonstration dont l'auteur n'accepte d'ailleurs pas sans réserves les conséquences. Aussi bien, plutôt que d'exposer point par point une question difficile et encore bien litigieuse, avons-nous eu en vue sculement d'indiquer la direction philosophique de l'un des premiers chefs d'école de l'Allemagne.

Professeur de 1860, M. Baeyer a vu dans la valence une chose réelle; il l'a soumise comme telle à ses réactions. Mais celle-ci, véritable protée comme aurait dit Lavoisier, se transforme et nous échappe au moment où nous espérons la saisir.

# VI. — Les familles organiques.

La notion de l'isomérie, développée comme nous l'avons vu dans le paragraphe II de ce Chapitre, et appuyée sur la synthèse, se crouve à l'étroit dans la classification de Gerhardt. Les principes doivent en être élargis.

Au butane C<sup>†</sup>H<sup>†0</sup> ne correspond pas un alcool C<sup>†</sup>H<sup>†0</sup>O, mais quatre alcools isomériques. Ceux-ci forment ce que l'on peut appeler *une famille*. La connaissance des familles organiques est actuellement le dernier mot de l'art de la classification.

A la vérité, cependant, nous sommes peu renseignés, dans l'exemple que nous avons pris, sur les liens de parenté existant entre les quatre alcools butyliques; ils se préparent par des méthodes indépendantes; leurs transformations réciproques directes sont, pour ainsi dire, inconnues, en sorte que l'on pourrait prétendre que la famille est constituée artificiellement, ou tout au moins que le principe de sa création est de pure doctrine.

Cependant, comme l'expérience nous fait connaître quatre alcools butyliques, ni plus ni moins, que ces quatre alcools répondent aux propriétés que l'on pouvait prévoir, la considération de la famille peut être regardée, dans ce cas, comme un précieux moyen de contrôle. Remarquons toutefois que, comme dans beaucoup d'exemples de ce genre, l'hypothèse nouvelle crée son propre moyen de vérification. Ici, c'est l'existence des isomères qui vérifie le principe de l'isomérie, et les méthodes de synthèse qui nous servent à établir le contrôle sont guidées par ces mêmes principes qui ont servi à créer la nocion moderne de l'isomérie.

Dans le même ordre d'idées, un nouveau principe général crée un nouveau moyen de classification. L'isomérie optique était appelée à jouer, dans ce sens encore, un rôle important.

Les hydrates de carbone, et notamment les sucres qui sont rangés dans cette grande classe, étaient reconnus comme étant des polyalcools aldéhydiques ou cétoniques. Mais un polyalcool aldéhydique, pour lequel l'isomérie simple ne prévoit qu'un seul individu, est en réalité représenté par plusieurs, quelquefois par un nombre élevé d'isomères. Les propriétés optiques permettent de les expliquer et en même temps de les classer.

Comme exemple le plus simple et le plus complet, choisissons les pentoses, c'est-à-dire les sucre; à cinq atomes de carbone oxygénés:

COH. CHOH. CHOH. CHOH. CH2 OH.

Les trois carbones asymétriques de cette formule font prévoir l'existence de quatre produits différents, qui, avec leurs antipodes optiques, forment les huit représentants théoriquement prévus de la famille des aldo-pentoses. L'un d'eux, le xylose, est

ou plus simplement, d'après la proposition de M. Lespieau,

$$\frac{2-4}{3}$$
,

1 représentant le chaînon le plus substitué, CO H.

Cette formule prétend illustrer les relations spatiales du xylose avec les autres pentoses. Le Tableau ci-contre montre aisément comment on y est arrivé.

Aux différents pentoses correspondent autant d'alcools pentatomiques et autant d'acides bibasiques. L'activité ou la nonactivité de ceux-ci classe leurs formules en deux séries, premier embranchement du Tableau dichotomique.

Le xylose vient prendre place expérimentalement dans les pentoses dont les pentites sont inactives. Il y a donc à faire choix pour lui entre quatre formules possibles.

Dans la famille des hexoses, dont l'étude a été faite de la même manière, il existe deux sucres ayant des relations avec le xylose. Ce sont :

$$\frac{2 \cdot 3 + 5}{4}$$

$$\frac{3 \cdot 5}{2 \cdot 4}$$
*l.* gulose.

*l.* idose.

Constitution des Pentoses.

2 5	-   · ·	0 2	2.3.1	5 m	2 2	2 3	2.3
l. Tylose	֥	l. Ribose	÷.	l. Arabinose	d. Irabinose $\frac{3}{2}$	d. Lyxose	֥
avec 1H3N, don- / l. gulonique et l. idonique	nent les intrites de $(d, \infty)$ et $d, \infty$	par inversion de 2 donne 1, arabinose	" " " " " " "	avec HCN $\pm$ nitriles L gluconique et L mannonique L Arabinose $\frac{2}{3}$	par suppression de 1 du 4. glucose	avec $HGN = nitriles  d $ galactonique et $d$ , talonique $ d $ $Lyzose$	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
inactifs				- 3 3 3 3			
Pentites on acides bibasiques							

dont les acides monobasiques correspondants peuvent être synthétisés par l'action de l'acide eyanhydrique sur le xylose.

$$\frac{2 \cdot 3}{1}$$
 dérive de  $\frac{2 \cdot 4}{3}$ .

Cependant il existe un autre pentose, le ribose, donnant une pentite inactive. Ses propriétés optiques ne permettent pas de le confondre avec l'inverse du xylose, dont la constitution nous est maintenant connue. La formule qui convient au ribose se trouve confirmée par la réalisation de la réaction générale suivante :

Les acides monobasiques, bouillis avec une base comme la pyridine, voient le chaînon voisin du carboxyle modifier son sens optique. C'est ainsi que  $\frac{6}{2\cdot 3\cdot 4}$  se modifie partiellement en  $\frac{9}{3\cdot 4}$ , formule correspondant à l'arabinose, dont la configuration est connue par d'autres expériences s'appuyant sur la constitution des hexoses.

Les aldo-hexoses sont représentées théoriquement par 16 isomères dont la plupart sont connus. Le lecteur pourra s'en rendre compte par le Tableau qui en est donné dans la monographie de M. Maquenne (¹). Ce que nous avons dit des pentoses permet de saisir le caractère d'une classification de ce genre. Ghaque corps trouve sa place; les réactions qui y conduisent mettent en œuvre, non pas seulement des analogies comme le voulait Gerhardt, mais aussi des différences; elles se rattachent à des familles voisines de sucres; elles indiquent des rapports étroits avec des familles d'alcools polyatomiques, d'oxyacides taut monobasiques que bibasiques, de nitriles, etc.; elles forment, en un mot, un réseau tellement serré et solide qu'il ne semble plus permis de douter de la réalité objective des formules.

C'est là un des plus beaux résultats de la chimie organique contemporaine, et nous n'avons pas cru pouvoir mieux faire que de choisir cet exemple pour terminer notre Ouvrage. Il

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> L. Wyot exxe, Les sucres et leurs principaux dérioés, Paris, Carré et Naud; 1906.

importe cependant de chercher à en préciser la portée philosophique. Sur ce terrain on pourrait peut-être lui opposer de graves critiques.

Il est vrai que M. E. Fischer, au moment où il a entrepris cette œuvre importante qui devait amener l'histoire des sucres à ce degré de développement que nous venons d'entrevoir, abordait une question qui avait déjà été l'objet de travaux notoires et variés. Les différentes fonctions des sucres, leurs relations avec les polyalcools et les acides tant monobasiques que bibasiques, leur hydrolyse, les trois réactions principales du Tableau ci-dessus (passage d'une aldose C" à C"++ (Kiliani) ou à C"-+ (Wohl), transformation optique du chaînon avoisinant le carboxyle d'un acide monobasique), toutes ces réactions étaient connues au moins dans leurs caractères essentiels. M. E. Fischer a complété cette documentation par l'étude de réactions de la phénylhydrazine, et, faisant une étude d'ensemble de la question, l'a amenée à son état actuel.

Le lecteur a été frappé sans doute du contraste entre ces travaux et les recherches de M. Baeyer sur la constitution de la chaîne benzénique. Autant la marche des premiers est sûre, autant leur résultat satisfait le but proposé, autant les seconds sont hésitants; on dirait que l'auteur, à chaque pas, a besoin de nouvelles hypothèses, heureux lorsqu'il ne doit pas modifier ses précédentes conclusions. Ce contraste tient simplement à une question de méthode.

« Nous ne pouvons remonter au principe de rien », nous a dit Claude Bernard. Qu'a fait M. Baeyer? Fidèle aux enseignements des professeurs de 1860, il a cru à l'objectivité de la valence, il a expérimenté sur une entité; il ne pouvait qu'échouer. On raconte que l'un des collaborateurs (¹) de ce maître, sortant un jour d'une conférence avec lui, dit à ses compagnons : « Bon, voilà la constitution du benzène solidement établie pour six semaines. » C'était beaucoup préjuger. La chaîne benzénique, rebelle à toutes les analyses comme à toutes les

W. Kænigs, Sa biographie dans Ber. d. d. chem. Ges., aunée 1912,
 p. 3791.

synthèses, n'a pas fait un pas depuis la conception de Kékulé. Ainsi devait-il en être d'une œuvre d'imagination.

Toute autre a été la discipline de M. E. Fischer. Il est parti du principe de Lebel et Van't Hoff, se proposant de classer les sucres conformément à ce principe. Et bien qu'il faille toujours se défier des travaux exécutés en vue de réaliser un plan, on peut dire qu'il a complètement réussi. Est-ce à dire que ses travaux expliquent tout?

Un savant chimiste dont les recherches ne sont pas entravées par des préoccupations de docirine, M. Tanret, a isolé notamment plusieurs modifications du glucose que l'on ne peut actuellement faire entrer dans la classification. Mais, soyons sans inquiétude; on trouvera tôt ou tard des hypothèses nouvelles qui expliqueront cela et beaucoup d'autres choses encore.

Et après ? Lorsqu'on aura échafaudé de cette manière des hypothèses qui, certainement, se vérifieront toujours par quelques exemples, où cela nous conduira-t-il ?

Plutôt que de suivre attentivement les rapports naturels des choses, et de faire lentement une science qui aurait donné satisfaction aux esprits les plus positifs, on a préféré guider ses expériences au gré d'idées préconçues. C'est notre système moderne; il a les inconvénients d'un système comme il en a les avantages. Des idéologues se sont infiltrés dans la science en 1860. Il scrait injuste de méconnaître les services qu'ils ont rendus. Attendons l'avènement des réalistes. A ce moment, comment regardera-t-on les travaux de Baever? Nous n'oserions pas répondre à cette question. Mais il nous paraît certain que l'on jugera que cous les Fischer du monde ne viennent pas, tous ensemble, à la cheville d'un Pasteur ou d'un Deville.

Comme je l'ai dit au début de cet Ouvrage, mon but essentiel, dans le plan que je m'étais primitivement tracé, était de faire l'histoire de notre Table de poids atomiques et de nos formules organiques. Nous devons absolument connaître les outils dont nous nous servons; nous devons les bien connaître; leur étude doit être faite avec scepticisme, nous devons tout mettre én œuvre pour y apporter la précision.

Placer les faits au-dessus des hypothèses, montrer à chaque pas la supériorité de la science expérimentale sur la science a priori, n'était-ce pas là notre premier devoir ? Pourtant, en remplissant notre tâche avec cette seule préoccupation, en essayant de faire de l'histoire basée uniquement sur les travaux des maîtres de la science, nous sommes arrivés à des conséquences qui nous ont un peu surpris. Les professeurs de 1860, dont les théories nous dirigent encore, n'en sorient pas grandis, eux qui ont été subjugués par les hypothèses.

« Nous retiendrons l'hypothèse, nous dit Wuriz 1, aussi longtemps qu'elle permettra d'interpréter fidèlement 1²) les faits, de les grouper, de les relier entre eux et d'en prévoir de nouveaux; aussi longtemps, en un mot, qu'elle se montrera féconde. Une hypothèse ainsi faite s'élève au rang d'une théorie. »

« On a quelquefois reproché à Wurtz, nous dit Ch. Friedel (3), d'attacher une trop grande importance à la théorie, et de la

<sup>(1)</sup> Thécrie atomique. Bibl. scient. intern., p. 2.

<sup>(2)</sup> Qu'est ce fidèlement ? Sont-ce alors tous les faits ? Puis, est-ce la totalité que nous imaginons, ou bien celle de la réalité ?

<sup>(3)</sup> Biographie de Wurtz, p. xxxv (Bull. Sec. chim., année 1885).

défendre avec autant de chaleur que si elle était la vérité même.

« Il croyait, en effet, les théories nécessaires au progrès de la science. Quelle est la grande découverte qui n'ait pas été le résultat d'idées théoriques ou qui n'en ait pas fait naître de nouvelles ? »

Il nous sera bien facile de répondre à cette question.

Est-il besoin pour cela de définir les termes (¹): théorie, hypothèse, fait, abstraction? Ce serait beaucoup nous demander. Afin d'éviter une confusion, contentons-nous de rappeler qu'il y a théories et théories; il en est d'établies sur des faits, d'autres sur des hypothèses; autant dire qu'il en est de certaines et d'incertaines. La théorie certaine est basée sur des faits, et ne va pas au delà des faits; la théorie de la combustion en est le plus parfait exemple. Cependant, le terme n'est pas pris généralement dans cette acception. En parlant de la substitution et de la polybasicité, nous les avons appelées d'instinct des faits. Nous réservons le plus souvent le terme théorie à un ensemble basé sur des hypothèses ou en comportant. C'est à la notion ainsi comprise qu'il est fait allusion dans la biographie de Wurtz.

Demandons-nous maintenant où ces théories ont montré leur fécondité.

La science grecque, c'est de la théorie; de la théorie encore que les doctrines du moyen âge; de la théorie encore que le phlogistique, conception d'une vérité générale et profonde, mais systématisée d'une manière détestable et retardataire, et qui, pendant plus de 50 ans, oblitérera la logique de la plupart des chimistes.

Où est la théorie, voire même l'idée théorique qui ait servi de

<sup>(1)</sup> E. Chevreul (notamment : Lettre à Villemain sur la définition du mot fait; Paris, Garnier, (856) définit le fait une abstraction vraie. La méthode est le rapport de la pensée au fait, ou, si l'on veut, le moyen pour le savant de réaliser sa pensée. Les sciences expérimentales sont des sciences a posteriori; il les nomme analytiques. Dans l'introduction de ce Livre, nous les avons appelées synthétiques; on voit que le terme peut prêter à confusion.

point de départ aux magnifiques expériences de Black? Il n'y en a pas. A moins que l'on ne donne ce nom à des rapports logiques que l'expérimentateur cherche à établir entre les faits qu'il a constatés dans ses expériences, à cette manifestation de l'initiative propre à tout esprit expérimental, il n'y a pas ici d'idée théorique. Voudra-t-on en voir dans la technique impeccable de Cavendish? Ou bien chez Priestley qui se revendique de ce hasard, lequei, ne nous y trompons pas, est simplement l'esprit expérimental?

Et Lavoisier? Il nous le dit lui-même, en date du 1<sup>er</sup> novembre 1772, nous rapportant que, il y a huit jours , il a constaté que le soufre, en brûlant, loin de perdre du poids en acquiert au contraire. Voilà le fait précis qui lui sert de point de dépact; toute sa carrière est employée à l'élucider. Je sais bien qu'il y a des historiens qui prètent au Lavoisier de 1772 les idées du Lavoisier de 1793; c'est méconnaître son génie expérimental. Je me suis efforcé de démontrer par quelques extraits relatés au cours de mon Étude, que Lavoisier au contraire hésite parfois devant les faits; il a de curieux retours. Comment en serait-il autrement, puisque ce sont les faits qui le guident et non pas une théorie ? M. Fischer, lui, n'a pas hésité.

Pour Dalton et Berthollet, nous avons dit que leur œuvre était une idée; nous n'avons pas dit qu'elle fût une hypothèse ou une théorie. L'idée de Dalton s'appliquait si bien à la science de son temps, qu'immédiatement elle devint un fait. L'idée de Berthollet a connu 50 ans de stérilité absoluc; elle n'est devenue féconde que lorsqu'elle a été forgée au feu de l'expérience. En tant qu'idée pure, elle a entraîné son auteur dans les pires erreurs. Et c'est Proust, le modeste Proust, qui, se basant sur des faits, a raison de son géniai adversaire.

Dira-t-on que l'hypothèse ou la théorie aient guidé Berzélius dans l'édification de sa grande œuvre, la Table des poids atomiques? Il est vrai que le chimiste suédois use et abuse du mot théorie. Il est vrai qu'il met en avant la théorie corpusculaire et aussi la théorie des columes; mais au sujet de la relation qu'il suppose entre les deux, point qui rapproche le plus sa Table de la nôtre, il s'empresse de faire des réserves; « ce ne sont que

des manières de se représenter les éléments qui se combinent »; « elles sont bonnes si elles donnent de simples explications ». Peut-on répudier plus nettement toute idée préconçue ? Autant dire qu'il y a là seulement un principe de classification. Et Dieu sait de quels déboires le grand savant ne fut pas victime chaque fois qu'il voulut défendre les théories!

La force vitale, les acides oxygénés, le dualisme, l'électrochimie, les radicaux, sont autant de mots nous rappelant ses échecs en même temps que les entraves opposées au progrès par son esprit obstiné.

Et Davy, cette belle intelligence toute de clarté et de logique, quel brillant contraste ne fait-il pas avec son « frère suédois selon la science »? C'est presque un contre-théoricien. Les métaux alcalins le conduisent au chlore et à la chimie unitaire, qui est surtout utile pour combattre le dualisme, et préparer la science nouvelle. Il jette les bases d'une conception électrochimique, mais il se garde bien de systématiser; et, tandis que Berzélius s'y enlize irrémédiablement, il assiste à ces erreurs de toute l'élévation de son esprit sceptique et positif.

Et dans l'œuvre de Laurent et Gerhardt, où est l'hypothèse? Dira-t-on que la substitution soit née de l'hypothèse? Ce serait méconnaître le travail opiniâtre que Laurent jeune a donné à la recherche expérimentale. C'est de ce travail que la substitution est sortie. De quelles théorie ou idée théorique aurait-elle pu naître, puisqu'elle était le bouleversement de toutes les conceptions alors permises? Mais elle s'est adaptée immédiatement à la science de l'époque, comme l'idée de Dalton s'était appliquée en 1804. Toutes deux étaient devenues des faits.

Et la loi des séries homologues? Est-ce une théorie? Est-ce une idée théorique que cette vérité de système que nous en avons dégagée? A vrai dire, elle ne ressort pas de faits expérimentaux; ce n'est pas directement que le laboratoire est intervenu. Mais elle est basée sur des faits enregistrés par l'histoire. Gerhardt relève une bizarrerie dans la littérature chimique de cette époque, et cette rectification produit des résultats surprenants.

Avec Graham et Williamson, nous vovons naître les deux

vérités sur lesquelles se sont établies nos théories actuelles. Le fait de la polybasicité a donné naissance à la théorie de Liebig; la science n'y a pas gagné. Et si nos conceptions de la structure des composés organiques devaient un jour faire place à d'autres, il ne nous paraît pas douteux que les relations découvertes par Williamson entre l'alcoof et l'eau ne perdraient rien, ce jour-là, ni de leur valeur philosophique, ni de leur valeur expérimentale.

Et la dissymétrie moléculaire? Nous avons assisté à son éclosion : rien de théorie; seulement des faits de la nature, déduits, agencés, étayés, contròlés, avec une indépendance complète de tous les préjugés de toutes les écoles. Le seul souci de trouver la vérité vraie guide Pasteur.

Voilà enfin la dissociation. Deville est le continuateur de Berthollet, avons-nous dit. Mais est-ce l'idée de la masse qui mobilise sa pensée ou la guide ? C'est un fait de laboratoire pur et simple, l'expérience de Grove. Et, sans sortir de son laboratoire, guidé par les faits et seulement par les faits, il crée la chimie des hautes températures, en s'appuyant sur cette notion dont la fécondité nous étonne. C'est alors seulement que l'idée, ainsi dégagée, montre sa parenté avec celle de Berthollet. Les deux œuvres sont sorties indépendamment du même sol.

Nous avons passé en revue les principales phases de l'histoire de la Chimie, et voilà contredite en tous points la thèse que les « grandes découvertes soient nées d'idées théoriques ».

Mais que penser de la seconde partie de la thèse de Wurtz, que les hypothèses puissent être fécondes, que les idées théoriques puissent engendrer d'autres idées théoriques? Singulière conception de la méthode expérimentale que de la voir ainsi chevauchant dans le domaine des idées et cherchant de temps à autre dans la pratique un point d'appui à la réalisation de ses rèves! La science expérimentale consiste-t-elle à deviner ou bien à déduire? Et, parmi les déductions, peut-il être un instant contestable que les déductions de faits sont plus solides que les déductions d'idées?

Il serait bien facile de démontrer, par un grand nombre de cas, le rôle si souvent funeste de l'idée pure en Chimic. Il nous

suffirait de citer toutes les théories successives. On les dit utiles, nécessaires même au développement scientifique. Peut-être. Mais ce qui est certain, c'est que trop souvent elles l'ont entravé. N'est-ce pas fà ce que nous enseigne l'étude des œuvres des grands chimistes, dès que nous nous armons à cet égard de scepticisme? Faire le panégérique des théories, ce serait surtout dénaturer les enseignements de l'histoire; les voir dans la vérité, départager dans les travaux des maîtres l'expérience de la théorie, c'est en même temps faire ressortir la puissance des faits sur la faiblesse des idées.

Pourtant, ne rejetous pas l'hypothèse, toute faible qu'elle soit. La Chimie est une science assez vaste pour s'accommoder de toutes les disciplines. L'hypothèse a rendu des services; l'imagination a joué son rôle. Sans elles, sans cette confiance un peu puérile en nos idées, nos formules organiques modernes n'existeraient probablement pas; nous leur devons beaucoup.

C'est en parlant d'elles, et de ce qu'il appelle la théorie atomique, que Wurtz a émis avec assurance son avis sur le rôle des hypothèses. Il l'a exagéré en s'illusionnant sur l'origine de nos déductions. Il a cru, grave erreur, qu'un savant de 1815 avait pu deviner la science de 1860, et, sans voir la transformation que l'idée avait subie par l'expérience, il a longuement regretté que ses contemporains ne l'aient pas suivie.

Mais qu'est-ce que cette théorie atomique que défend Wurtz? Sous un nom pompeux, avec un rôle prépondérant et assez artificie! attribué à des hypothèses qu'il est loisible à chacun d'admettre ou de rejeter, cache-t-elle autre chose qu'une querelle d'école?

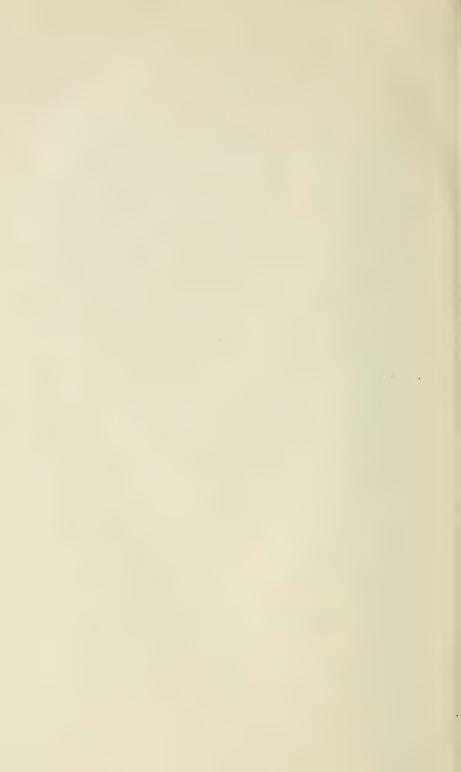
Lors de sa discussion célèbre avec Sainte-Claire Deville, Wurtz aurait pu mettre en demeure son illustre adversaire d'avoir à s'expliquer sur la formule de l'eau, qu'il écrivait 110. Mais il n'avait pas le recul pour apprécier, comme nous pouvons le faire, l'œuvre de Laurent et l'œuvre de Williamson. Au lieu de lui présenter des faits, il lui a parlé théorie. Deville n'a rien voulu entendre. Qui pourrait l'en blàmer?

Mais cette chaleur que Wurtz mettait à défendre la théorie comme si elle cut été la vérité même, comment l'apprécier?

Nos formules expriment quelques rapports vrais des faits; gageons qu'elles nous dissimulent beaucoup plus de vérités qu'elles ne peuvent en illustrer. Lorsque l'expérience aura apporté à nos successeurs l'appoint de faits philosophiques nouveaux, ils pourront, à leur lumière, redresser toutes nos erreurs; eux seuls seront à mêmo de porter un jugemen, sur nos théories, et de les apprécier comme nous jugeons les théories abandonnées.

Depuis des milliers d'années. l'homme travaille à arracher à la nature ser secrets. Dans le domaine de la Chimie, et au point de vue de la science moderne, peu de choser étaient faites avant Lavoisier. Dalton nous dévoile la première vérité qui soit d'une portée tout à fait générale. Il y a de cela à peine un siècle : nous avons découvert ce que nous appelons avec prétention la constitution des corps, nous avons dénombré leurs atomes, dressé le plan des édifices moléculaires, nous les avons situés dans l'espace. La moléculaire et l'atome obéissent à nos lois.

Cependant, pour peu que nous soyons professeur, il nous est arrivé de prendre pour sujet de nos démonstrations quelque esprit distingué, désireux d'acquérir des lumières sur nos théories. Et lorsque nous lui représentons nos formules avec leurs atomes, leurs molécules, leurs traits d'atomicités simples, doubles et triples, leurs modèles, leurs tétraèdres mobiles et immobiles, ..., notre élève sourit.



# TABLE ALPHABÉTIQUE.

#### A

Abailard, 59. Abraham, 22. Académies, 59, 99. Adam du Petit-Pont, 59. Adet, 192. Agricola, 71. Albert le Grand, 37, 57, 59. Alcuin, 52. Alexandrie (École d'), 30. Alexeveff, 582. Ame du Monde, 50. Ampère, 286, 287, 293, 341, 350, 351, 360, 461. Anderson, 495. Andrews, 295. Anschutz, 520. Antimoine (Char triomphal de l'), 67. Apreece, 266. Arabe (Ecole), 41. Arago, 122, 295, 346. Arcane, 79. Aristote, 28, 163. Arnauld de Villeneuve, 56. Atomique (École), 25. Austen, 13. Averroës, 14. Avicenne, 44. Avogadro, 292, 293, 341, 350. Avogadro et Ampère, 536, 540, 5(1. 552. 553, 554, 557, 559, 561.

 $\mathbf{B}$ 

Bacon (Roger), 60, 66, 99.

Baeyer, 601 et suiv., 609, 610, 615, 616.

Balard, 443, 467.

Balland, 181.

Balthazar Claës, 66.

Balzac, 66.

Banks, 216.

Bapst, 15.

Barbier et Grignard, 585.

Barchusen, 276.

Basile Valentin, 67, 345.

Baudouin (Phosphore de), 87.

Baumé, 1/9, 15/, 178, 201, 202, 205, 206, 207.

Bausch, 100.

Bayen, 176, 181, 191.

Becher, 102.

Becquerel, 553.

Beddoes, 265, 272.

Bérard, 343.

Bergmann, 144, 145, 146, 148, 176, 192, 203, 205, 206, 246, 257.

Bernard [Clauder, 369, 370, 544, 558, 571, 588, 615.

Berthelot, 21, 33, 36, 175, 177, 182, 452, 499, 502, 544, 568, 569, 570, 571.

Berthollet, 190, 192, 243 et suiv., 270, 271, 278, 281, 282, 283, 344, 396, 554, 571.

Berzélius, 188, 198, 199, 210, 212, 213, 214, 217, 264, 266 et suiv., 271, 272, 279, 280, 291, 302 et suiv., 338, 344, 347, 350, 352, 353, 355, 356 et suiv., 366 et

suiv., 375, 381, 382, 383, 385, 386, 388, 389, 390, 392, 393, 398, 400, 415, 416, 417, 418, 423 et suiv., 430, 431, 449, 450, 471, 473, 487, 540, 544, 545, 546, 547, 551, 567. Beudant, 300, 301. Bewley, 215. Bichat, 370. Biot, 217, 272, 467. Black, 46, 114 et suiv., 174, 175, 192, 202, 243. Blagden, 129, 167, 171, 182, 183, 184, 186, 187, 188, 189. Boerhave, 143. Bologne, 58. Bologne (Pierre de), 87. Bonaffé, 72. Borda, 195. Borlase, 265. Boullay, 344.

Boutroux, 35, 36.
Boyle, 67, 85 et suiv., 97, 100, 136, 150, 162, 200, 263.
Brand. 87.
Bréhier, 54.
Brongniart, 343, 347, 409.
Brougham, 188.
Brugnatelli, 271.
Bucquet, 165, 183, 186.

Bunsen, 388, 471, 473, 572.

Boutlerow, 581, 582, 583, 584, 585.

Boussingault, 347.

#### C

Cabale, 37.
Cadet, 138, 154, 177.
Cahours, 441, 443, 497.
Cannizaro, 547, 549, 550, 552, 555.
Cap, 75, 77.
Capitulaires (Écoles), 58, 59.
Carey Foster, 481.
Carlisle, 272.
Carneades, 88.
Cavendish, 114, 119 et suiv., 147,

149, 164, 167, 174, 175, 176, 182 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 192, 217, 243, 244, 272, 473, 486.

486. Chabas, 21. Chancel, 489, 490. Chaplain, 570. Chaptal, 287.

Charles X, 409.

Chevreul, 366, 367, 369, 374, 416, 618.

Chiozza, 496.
Cimento (Academia del), 100.
Clark, 396.

Claus, 601, 607. Clément, 287, 288, 289, 290.

Cleyfied, 272. Clopinel (Jehan), 62. Colbert, 100.

Colonne (Pompée), 69.

Combes, 560. Comte (Aug.), 481.

Condillac, 149. Couper, 512, 520, 525 et suiv., 529, 533, 534, 579, 587.

Courtois, 287, 289, 290. Couturier, 604.

Cruickshank, 271. Cuvier, 194, 195, 244, 245, 259, 289, 335.

# D

D'Alembert, 145.
Dalton, 27, 29, 19

Dalton, 27, 29, 198, 212, 214, 215 et suiv., 249, 251, 270, 297, 303, 305, 306, 311, 315, 320, 328, 339, 344, 361, 362, 365, 513, 540.

Dante, 50.

David d'Angers, 392.

Davy (H.), 66, 216, 217, 239, 243, 264 et suiv., 271 et suiv., 304, 331, 333, 334, 335, 337, 338, 340, 344, 347, 429, 450, 473, 496, 497

Davy (John), 215. Debray, 536, 558. De Candolle, 343. De Coninck, 405. De la Metherie, 293. De la Rive (A.), 243. De la Rive (G.), 243. Deluc, 188. Démocrite, 26, 28. De Saussure, 343, 368. Descartes, 59, 66, 86, 99. Desormes, 271, 289. Dewar, 600. Djafar, 44. Docteur admirable, 60. Docteur angélique, 60. Docteurs de l'Occident, 52.

Dulong, 286, 295, 335, 346, 398, 400, 431, 496, 497.

Dulong et Petit, 291, 296, 321, 327, 362, 536, 545, 551, 561.

Dumas, 92, 107, 143, 147, 149, 191, 212, 214, 259, 261, 265, 268, 328, 330, 331, 341 et suiv., 347, 350, 353, 355, 356, 357 et suiv., 370, 372, 373, 375, 383, 386, 387, 390, 391, 392, 393, 398, 400, 406, 407, 409, 411, 418 et suiv., 440, 441, 449, 465, 475, 477, 478, 488, 494, 497, 518, 523, 535, 536, 540, 544, 552, 553, 561, 569.

Dumas et Boullay, 377 et suiv., 391, 392.

Dumas et Péligot, 389, 391, 499. Dunkin (R.), 265, 272.

#### E

Edwards, 272. Egger, 30. Eléatique (École), 25. Elixir philosophal, 50. Eller, 106. Esprits, 95. Étain (Commerce de l'), 14.

# $\mathbf{F}$

Faraday, 374, 375, 389, 567.
Fehling, 475.
Fischer (G.-E.), 210, 212, 214, 240, 241.
Fischer (Émile), 615, 616.
Fittig, 570.
Flamel (Nicolas), 58.
Flamme (Définition de la), 81.
Fontaine de Jouvence, 50.
Franck, 25, 27, 31, 37, 60, 68.
Frankland, 388, 393, 470 et suiv., 500, 504, 506 et suiv., 543, 566, 572, 573, 584, 585, 586.
Franklin, 132.
Frédéric II, 146.
Frémy, 414.

Friedel, 303, 523, 533, 579, 580, 585, 617.

Fourcroy, 180, 192, 193, 194, 195, 269.

#### G

Gahn, 145, 148. Galilée, 65, 86, 89, 248. Gaudin, 552. Gautier, 299.

Gay-Lussac, 239, 261, 264, 269 et suiv., 271 et suiv., 309, 328, 330, 335, 337, 339, 343, 346, 351, 362, 368, 370, 374, 376, 409, 410, 540, 553, 571.

Geber, 44 et suiv., 51, 71. Geoffroy l'aîné, 99, 246, 247.

Gerhardt, 268, 333, 341, 344, 370, 422, 427, 434 et suiv., 477, 480, 486, 487, 488 et suiv., 497, 498, 499, 500, 504, 506, 513, 519, 524, 526, 542, 543, 548, 554, 566, 567, 570, 574, 582, 614.

Giaber, 44.

Gibelin, 133 et suiv. Gilbert, 265, 272. Gingembre, 165, 183. Gladstone, 11, 21. Gmelin, 269, 347. Comberz, 24. Gough, 216. Graebe, 293, 553, 554, 557. Graham, 341, 344, 392, 394 et suiv., 407, 449, 481, 486. Grimaux 148, 149, 152, 192, 193, 194, 195, 393, 435, 439, 443, 450, 455, 465, 466, 480, 544, 559. Guericke (Otto de), 86. Guettard, 149. Guye, 558. Guy Patin, 74.

#### $\mathbf{H}$

Haak, 100. Hailstone, 265. Haler, 117. Hales, 36, 137, 151. Hall (Sir James), 272. Hassenfratz, 192, 193. Hauy, 195, 301. Hawkesbee, 86. Hennel, 567. Henri II (Faïences), 72. Henry (Louis), 227, 228, 229, 233, 476, 520, 521, 559, 590. Hermès Trismégiste, 38. Hess, 213. Hisinger, 267, 272, 277. Hæfer, 19, 20, 21, 33, 35, 37, 39, 40, 46, 49, 57, 61, 86, 87, 89, 90, 92, 103, 107, 111, 117, 120, 137, 195, 272. Hoffmann, 115. Hoffmann (R.), 518, 575. Hofmann (W.), 346, 347, 432, 494, 195, 506, 512. Homberg, 96 et suiv., 111. Homère, 11, 27.

Hook, 86. Houton-Labillardière, 368. Humboldt, 50, 270, 292, 346. Huser (Jean), 68.

## Ι

Ibn-Roschd, 44. Illuminé (Docteur), 54. Invisible (Collège), 100.

#### J

Jacquin, 118.
Jean de Meun, 50, 62.
Jefferson, 143.
Jesod, 38.
Joannès, 61.
John, 374.
Johns, 216.
Juncker, 106.
Jungfleisch, 571.
Jussieu, 148.

K Kabbale, 37. Kachler et Spitzer, 606. Kanada, 27. Kekulé, 512, 518 et suiv., 529 et suiv., 513, 565, 572, 579, 582, 583, 587, 596 et suiv. Kiliani, 615. Kirwan, 192. Kjellstrom, 143. Klaproth, 300. Kænigs, 615. Kolbe, 388, 429, 470 et suiv., 500, 504, 506, 527, 531, 532, 565, 566, 569, 572, 573 et suiv., 580 et suiv., 585. Kolbe et Frankland, 570, 571, 586. Kopp (H.), 88, 103, 104, 105, 107, 108, 110, 111, 112, 120, 121, 122, 141, 183, 188, 298, 303, 553, 555.

Krafft, 87. Kuhlmann, 569.

Kunckel, 102 et suiv., 143.

 $\mathbf{L}$ 

La Caille, 148.

Ladenburg, 153, 178, 179, 189, 320, 330, 334, 339, 354, 362, 375, 386, 393, 398, 400, 405, 553, 554, 589, 601.

Lalande, 183.

Landsdowne (Marquis de), 137. Laplace, 163, 167, 170, 188, 189, 191, 195, 294.

Lassus, 181.

Laurent, 268, 341, 344, 393, 408 et suiv., 434 et suiv., 477, 480, 490, 496, 497, 500, 504, 513, 553, 555, 556.

Lavisse, 42, 53, 58, 100.

Lavoisier, 97, 112, 114, 116, 117, 118, 119, 122, 129, 135, 138, 145, 147, 148 et suiv., 198, 199, 205, 248, 280, 281, 282, 315, 331, 339, 344, 370, 376.

Leblanc, 300, 475, 477.

Le Bon, 5o.

Le Chatelier, 299.

Leclerc, 31.

Le Bel, 593.

Lebel et Van t' Hoff, 601, 616. Lemery (N.), 92 et suiv., 104, 106,

143, 201, 205.

Lenormant, 11, 15, 16, 20, 22.

Léonard de Vinci, 64.

Leroy, 138, 167, 177.

Le Royer, 342.

Leucippe, 26.

Liber Memorialis de l'Université de Gand, 524.

Liebig, 270, 342, 345 et suiv., 370, 374, 387, 388, 390, 392, 393, 398, 400, 401 et suiv., 409, 410, 415, 417, 426, 430, 431, 432, 438, 440, 441, 442, 455, 467, 476, 492, 523, 567.

Liebig et Woehler, 383, 384, 385.

Lincei, 99.

Lokk, 144. Lomblardi, 269. Loret, 19. Lorris (Guillaume de), 62. Louise et Roux, 560. Lulle (Raymond), 54, 60.

# $\mathbf{M}$

Macbride, 117. Macquer, 77, 122, 164, 177, 183, 191, 192, 345. Magellan, 138, 177. Magister, 70. Magnus, 269. Mahariscourt (Pierre de), 60. Mahomet, 42. Male, 55. Malaguti, 417, 429, 475, 477. Maquenne, 595, 614. Marcet, (71. Marcus Graecus, 36. Marggrave, 106. Marie la Juive, 36. Marignac, 3o3. Mariotte, 85, 295. Maspero, 11, 14, 20, 21, 22. Mayow, 91, 191. Médicis (Léopold de), 100. Médicis (Marie de), 74. Meiners, 39. Melissus de Samos, 25. Melsens, 81, 432. Mendius, 527. Mercure, 93. Métaux (Age des), 10. Méthode (Discours sur la), 66. Meun (Jean de), 50. Meusnier, 169. Meyer (F.), 117, 118. Meyer (L.), 297, 323, 545, 587, 588, 589, 590. Meyer (V.), 560. Michel, 55.

Mistcherlich, 269, 291, 300 et suiv., 321, 327, 362.

Mixtes, 69, 92.

Moïse, 11.

Moïssan, 299, 570.

Monge, 168, 176, 185, 190, 194, 269.

Montpellier, 58.

Morveau, 161, 162, 191, 192, 193, 194, 195, 203, 280.

Mosander, 269.

Muller (H.), 518.

#### N

Naturae curiosorum (Academia), 100. Neumann, 106, 143. Newton, 99, 224. Nicolas Flamel, 58. Nicholson, 272, 287. Nilsonn et Peterson, 560. Nombres (Science des), 56. Nordenskiold, 147.

#### 0

Novum organum, 66.

Odling, 512 et suiv., 526, 535, 551. Olivier, 343. Olympiodore, 36. Oppermann, 383.

#### P

Palissy (Bernard), 71, 72.

Paracelse, 67, 103.

Paris, 266.

Parmenide, 25.

Parmesan, 66.

Pasteur, 465, 554, 567, 568, 591 et suiv.

Pebal, 556.

Pebal et Freund, 585.

Pécligot, 344.

Pelletier, 217.

Pelouze, 393, 425, 475, 477. Pelouze et Frémy, 319, 362, 536. Perès, 195. Perkin, 131. Perkin et Duppa, 575. Persoz, 426. Petit-Pont (Adam du), 59. Petrie, 11, 17, 21. Philippe-Auguste, 58. Philosophal (Elixir), 50. Philosophale (Pierre), 50, 56. Philosophical Transactions, 100. Phlogistique, 102 et suiv. Picavet, 60, 61, 71. Pierre (Maître), 60. Pierre philosophale, 50, 56. Planta, 318. Plantamour, 269. Pompée Colonne, 69. Popow, 586. Pott, 106. Pouillet, 295. Priestley, 114, 121, 122, 129, 131 et suiv., 147, 148, 157, 171, 174,. 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 183, 184, 186, 190, 194, 224, 243. Prieur, 294.

# Q

Proust, 194, 198, 228, 242, 252,

Quadrivium, 53.
Quintessence, 70.

Principes, 94.

253, 257.

R
Rainach, 17.
Regnault, 295, 298, 390, 415, 440, 547, 561.
Renan, 51.
Retzius, 143, 144, 146, 192.
Rey (Jean), 91 et suiv., 150.
Rhasés, 44.
Richter, 198, 206, 210, 211, 212,

213, 214, 215, 227, 228, 229, 240, 241, 242, 251, 257, 267, 304, 317. Ritter, 272. Roberts Austen, 13, 21. Robespierre, 194. Robiquet et Colin, 377. Rochleder, 58o. Rome de l'Isle, 300. Rommelaere, 74, Roscœ et Harden, [216, 217, 223, 228, 229, 230, 233, 234, 237, 238. Rose (H. et G.), 269. Rose, 549. Rothe, 143. Rouelle, 148, 334. Royal Society, 100.

## S

Rumford, 265.

Saint Augustin, 52, 56. Sainte-Claire Deville, 258, 262, 268, 344, 362, 465, 497, 524, 536, 544, 554, 555, 556, 557, 558, 588. Saint-Porchaire, 72. Salerne, 58. Salet, 586. Saytzew et Wagner, 585. Scharenberg, 144. Scheele, 114, 143 et suiv., 150, 176, 179, 183, 192, 283. Schorlemmer, 393, 405, 422, 427. Schutt, 217. Schweigger, 291. Séailles (G.), 64. Seebek, 277. Sepher Jecirah, 37. Sigaud de la Fond, 164. Siret, 14, 16. Sonneman, 145, 146. Soubeiran, 409. Soufre, 93. Spagiriques (Médecins), 68. Stahl, 102, 114, 141, 150, 172, 192,

200, 248, 345, 470.

Stas, 205, 271, 420, 430, 520. Stevin (Simon), 66. Stromeyer, 396. Sylvius, 209.

#### T

Table d'émeraude, 39. Taine, 23, 29. Tanret, 616. Tennemann, 39. Tétractys, 38. Thalès de Milet, 25. Thénard, 262, 268, 270, 271 et suiv., 343, 346. Thénard (P.), 512. Thiele, 605. Thomas d'Aquin, 60. Thomson (Th.), 229, 231, 232, 233, 361. Thorpe, 89, 144, 175, 176, 177, 178, 179, 183, 189, 191, 342, 347. Tilloch, 288. Tingry, 343. Torricelli. 85, Trivium, 53. Troost et Hautefeuille, 557. Trudaine, 177. U

Ulrich, 575. Universités, 58, 59.

Valentin (Basile), 67.

#### V

Vandermonde, 167, 168.
Van der Waals, 295, 296.
Van Helmont (F.-M.), 74.
Van Helmont (J.-B.), 46, 67, 68, 71, 73 et suiv., 86, 89, 97, 106, 109, 115, 136, 161.
Van Mons, 291.
Van t' Hoff, 593.
Vauquelin, 300.
Verdun, 194.
Victor Hugo, 55.

Villehardouin, 53. Viollet-le-Duc, 55. Volta, 121, 183, 271.

#### W

Wagner (G.), 585. Wallerant, 300, 303. Wanklyn, 527, 574. Warltire, 121, 122, 123, 183, 189. Warren de la Rue, 518. Watt, 120, 122, 142, 176, 185, 186, 188, 190, 191, 216, 265, 486. Weber, 299. Wedgwood, 142, 265. Wenzel, 198, 206, 207, 208, 209, 212, 213, 214, 215, 240, 241, 246, 257. Williamson, 344, 462, 470, 481 et suiv., 493, 495, 497, 499, 500, 501, 502, 504, 506, 512, 513 et suiv., 519, 526, 543, 563, 570, 574, 582. Wirchow, 21. Wislicenus, 531, 573.

Wæhler, 267, 269, 291, 339, 340, 342, 346, 347 et suiv., 370, 374, 426, 427, 567, 568, 571.

Wohl, 615.

Wolfaston, 216, 217, 233, 272.

Wurtz, 175, 213, 214, 240, 241, 258, 317, 329, 343, 388, 422, 480, 493, 495, 496, 500, 501, 502, 504, 506, 512, 522, 523, 524, 526, 531, 543, 544, 550, 563, 564, 565, 566, 570, 573, 574, 575, 578, 579, 580, 581, 584, 585, 586, 587, 617.

#### X

Xénophane de Colophon, 25.

Y

Yeber, 44.

 $\mathbf{z}$ 

Zénon d'Élée, 25. Zinin, 582. Zohar, 37. Zozime le Panopolitain, 33, 36, 39.







